ORSAY

N° d'ordre : 1409

THÈSE

PRESENTEE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alex QUENSANGA

Sujet : Contribution à l'étude thermodynamique et structurale à haute température du système Zr-C-O

Soutenue le 7 Février 1975 devant la Commission d'examen

MM. P. LACOMBE — Président

J.P. CHAPELLE
R. COLLONGUES
M. DODÉ
P. GERDANIAN
R. PASCARD
} Examinateurs

ORSAY

N° d'ordre : 1409

THÈSE

PRESENTEE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alex OUENSANGA

Sujet : Contribution à l'étude thermodynamique et structurale à haute température du système Zr-C-O

Soutenue le 7 Février 1975 devant la Commission d'examen

MM. P. LACOMBE — Président

J.P. CHAPELLE
R. COLLONGUES
M. DODÉ
P. GERDANIAN
R. PASCARD

} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur DODE. Nous lui exprimons nos remerciements pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et toute notre gratitude pour la confiance qu'il n'a cessé de nous témoigner. Nous le remerçions d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Que Monsieur le Professeur LACOMBE soit remercié d'avoir bien voulu accepter la Présidence de la Commission d'examen.

A Monsieur le Professeur COLLONGUES, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail nous adressons nos plus vifs remerciements.

Messieurs les Professeurs CHAPELLE et GERDANIAN ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du Jury. Nous les en remerçions vivement.

Que Monsieur PASCARD,qui a accepté de faire partie de notre Jury,soit assuré de notre profonde reconnaissance.

A Monsieur PIALOUX qui nous a initié et familiarisé à l'utilisation des rayons X à haute température, nous exprimons notre profonde reconnaissance.

Nous remerçions enfin les personnels et les camarades du laboratoire pour tous les services rendus et les encouragements qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer ainsi que pour l'atmosphère si sympathique qu'ils ont su créer.

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE A HAUTE TEMPERATURE DU SYSTEME Zr - C - O

		Pages
Introduction		1
Chapitre 1	- POSITION DU PROBLEME	3
	A - Le système Zr - C	3
	B - Le système Zr - O	4
	C - Le système Zr - O - C	6
Chapitre II	- TECHNIQUE EXPERIMENTALE	8
	A - Méthode expérimentale	8
	B - Appareillages	9
	1 - Les fours	9
	1 a - Four de petit volume à résistor de graphite	9
	1 b - Four pour rayons X à haute température	10
	1 c - Alimentation des fours	11
	2 - Dispositif expérimental annexe aux fours	11
	2 a - Verrerie	11
	2 b - Système de pompage	12
	3 - Etalonnage de l'enceinte	13
	4 - Mesure de la température	13
	C - Les échantillons	
	1 - Produit de départ	14
	2 - Préparation des pastilles	15
	3 - Déroulement d'un essai	15
	D - Analyse aux rayons X	15
	1 - Rayons X à chaud	16
	2 - Rayons X à la température ambiante	16
	E - Analyse chimique	17

Pages

Chapitre III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Mise en évidence d'un équilibre monovariant 20

B - Etude isotherme

1 - Etude à 1555°C des mélanges excédentaires en carbone 22

1 a - Carboréduction de ZrO_2 22

1 b - Solubilité de l'oxygène dans le carbure de zirconium en présence de carbone libre 25

2 - Etude à 1555°C de mélange déficitaires en carbone 33

3 - Autres courbes isothermes 36

C - Etude cristallographique

1 - Rayons X sur échantillons trempés 39

1 a - Variation du paramètre cristallin de "ZrC" en fonction de la pression d'oxyde de carbone dans le domaine bivariant ["ZrC" - C - CO] 39

1 b - Variation du paramètre cristallin de "ZrC" en fonction de la pression d'oxyde de carbone dans le domaine bivariant ["ZrC" - "ZrO_2" - CO] 43

2 - Etude aux rayons X à haute température dans les conditions d'équilibre thermodynamique, puis sous vide 45

2 a - Etude de la zircone 45

α) Zircone seule 45

β) Zircone en présence de graphite et d'oxycarbure de zirconium 47

2 b - Etude de l'oxycarbure de zirconium 48

α) "ZrC" en présence, seulement, de carbone libre et dans un vide de 10^{-3} torr 48

β) "ZrC" du plateau monovariant 49

γ) Oxycarbure en présence de "zircone" et sous vide 50

δ) Variation du paramètre de la phase "ZrC" dans les domaines bivariants ["ZrC" - C - CO] et ["ZrC" - β ZrO_2 - CO] 51

Pages

D - Etude du domaine homogène "ZrC_yO_z"

1 - Etude à 1555°C 52

2 - Influence de la température sur l'étendue du domaine homogène 55

Chapitre IV - EXPLOITATION DES RESULTATS 57

A - Calcul des grandeurs thermodynamiques 57

1 - Energie libre et enthalpie de formation entropie de $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ 57

2 - Calcul de l'activité de Zr dans $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ à 1828°K 58

3 - Calcul de la tension de vapeur de Zr au-dessus de "ZrC" à 1828°K 60

B - Section isotherme du diagramme Zr-C-O à 1555°C 61

Conclusion 63

I N T R O D U C T I O N

Le système ternaire Zr - C - O a été peu étudié. L'équation de réaction $ZrO_2 + 3\ C \rightleftharpoons ZrC + 2\ CO$ proposée par Prescott (1) n'est qu'une relation approximative. Des études ultérieures (2) à (7) semblent en effet indiquer que la carboréduction de la zircone fournit en réalité un produit carburé susceptible de contenir de l'oxygène en proportions variables, mais les conditions de stabilité de ces oxycarbures ne sont pas indiquées. A notre connaissance, le seul auteur qui ait étudié ces composés dans les conditions d'équilibre est Kutsev (7) qui propose l'équation :

$$ZrO_2 + 2{,}63\ C \rightleftharpoons ZrC_{0,71}O_{0,08} + 1{,}92\ CO$$

et détermine, par extrapolation des courbes de vitesse de dégagement et d'absorption de CO, les p_{CO} correspondant à cet équilibre monovariant entre 1800 et 2000°K.

Nous nous sommes proposé de mesurer les pressions d'équilibre d'oxyde de carbone elles mêmes, en fonction de la température, puis de préciser la nature et la composition des phases solides coexistantes, en associant à la méthode mise au point au laboratoire pour l'étude du système U - C - O (8) et (9), les rayons X à haute température et à température ambiante, ainsi que l'analyse chimique.

Dans le présent mémoire nous consacrons le chapitre I à la présentation de l'état actuel des connaissances sur

les systèmes Zr - C ; Zr - O et Zr - C - O. Le chapitre II sera réservé à l'exposé de nos techniques expérimentales. Dans le chapitre suivant nous présenterons nos principaux résultats expérimentaux et les conclusions les accompagnant. Quant au dernier chapitre, après un court calcul thermodynamique, nous essayerons de proposer une section isotherme à 1555°C du diagramme de phases Zr - C - O.

C H A P I T R E I

POSITION DU PROBLEME.

A - Le système Zr - C

Le carbure de zirconium présentant un intérêt potentiel dans la technologie moderne nucléaire et spatiale (dureté, haut point de fusion etc...) il n'est pas étonnant que le système Zr - C ait été l'objet de nombreuses études.

Le diagramme binaire présenté fig. 1, est basé sur les résultats de plusieurs auteurs. Il existe de nombreuses divergences sur la limite inférieure du domaine homogène de ZrC : $ZrC_{0,63}$ selon Sara (10) ; $ZrC_{0,60}$ pour Rudy et al. (11) ; Farr (12) ainsi que Vilk et al. (13) proposent $ZrC_{0,54}$. La limite supérieure serait $ZrC_{0,98}$ pour Farr.

Dans ce système il apparaît deux eutectiques. Leurs compositions et les températures d'eutexie furent établies par Sara (10) , Rudy et al. (11) Anderson et al.(14) à 1 at % C et 1830°C pour le pseudo-binaire Zr - ZrC et à 65 at % C et 2850°C pour le pseudo-binaire ZrC - C (voir fig. 1).

Le carbure de zirconium est de type c.f.c avec le sous réseau non métallique souvent déficitaire en C à cause de l'étendue du domaine d'homogénéité. La variation du paramètre cristallin en fonction de la composition se fait de manière peu classique (fig. 2) a présentant un maximum pour la composition $ZrC_{0,82}$. Ce comportement fut d'abord observé

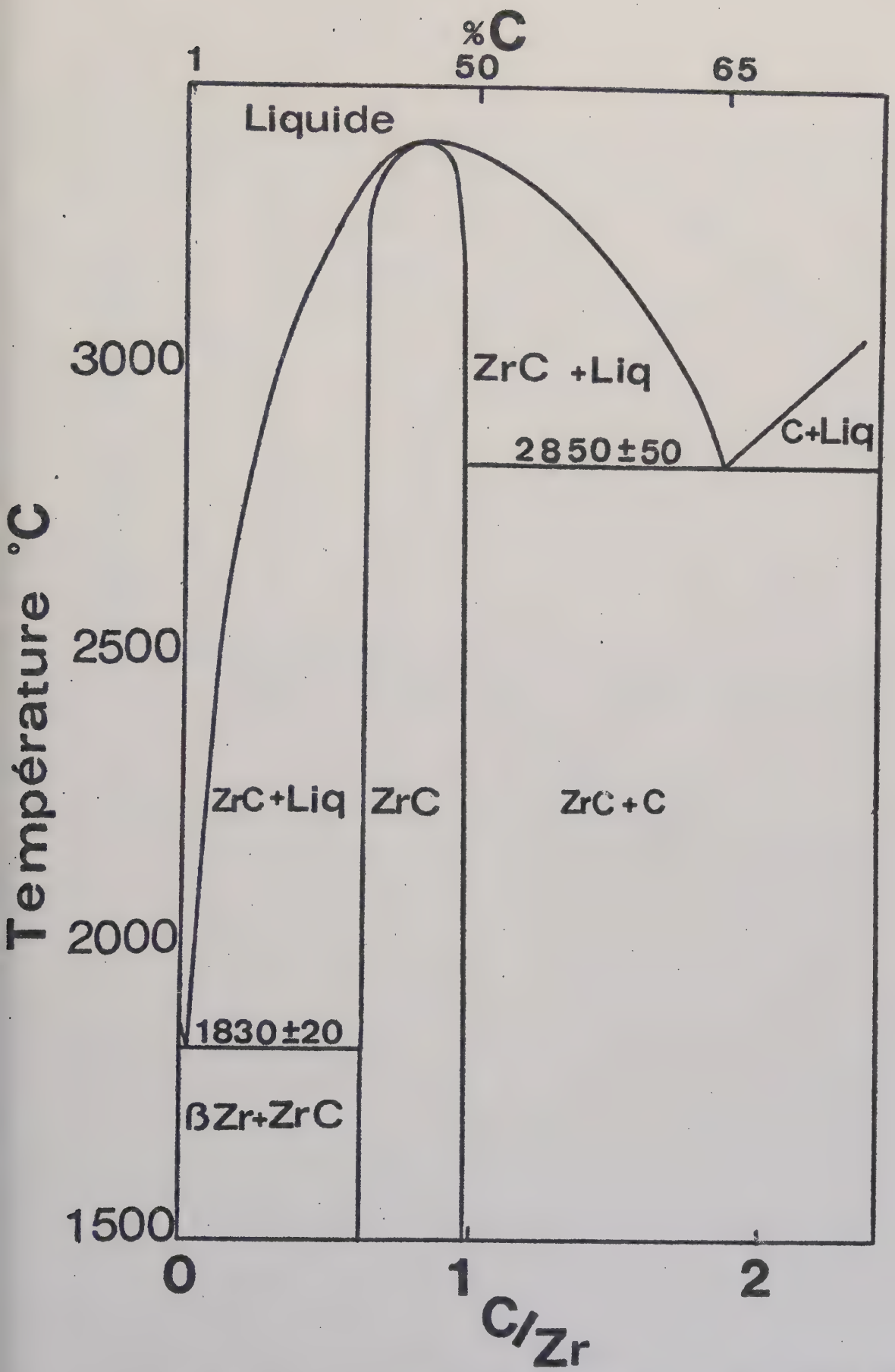
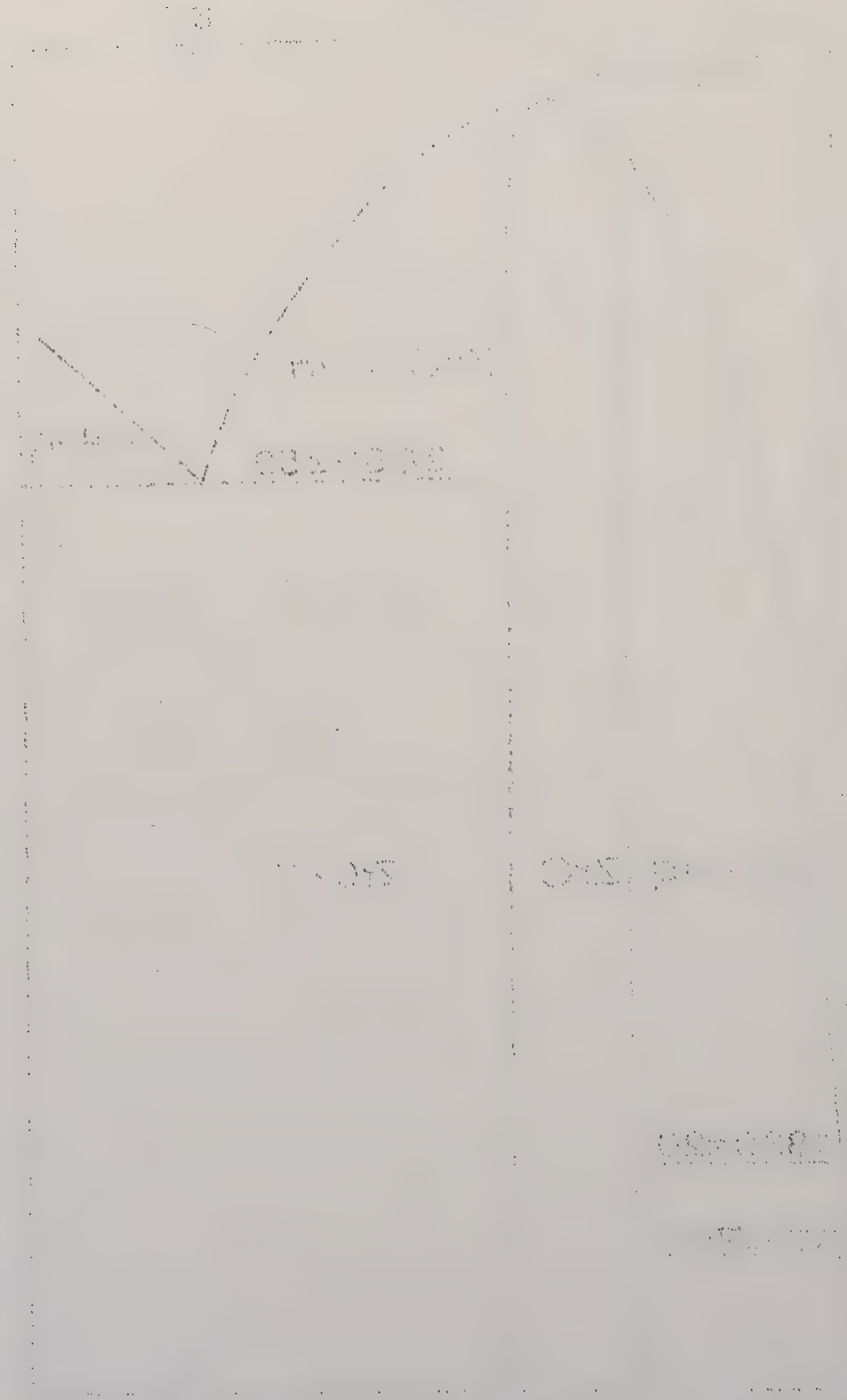


Fig 1. Diagramme de phases du système Zr-C



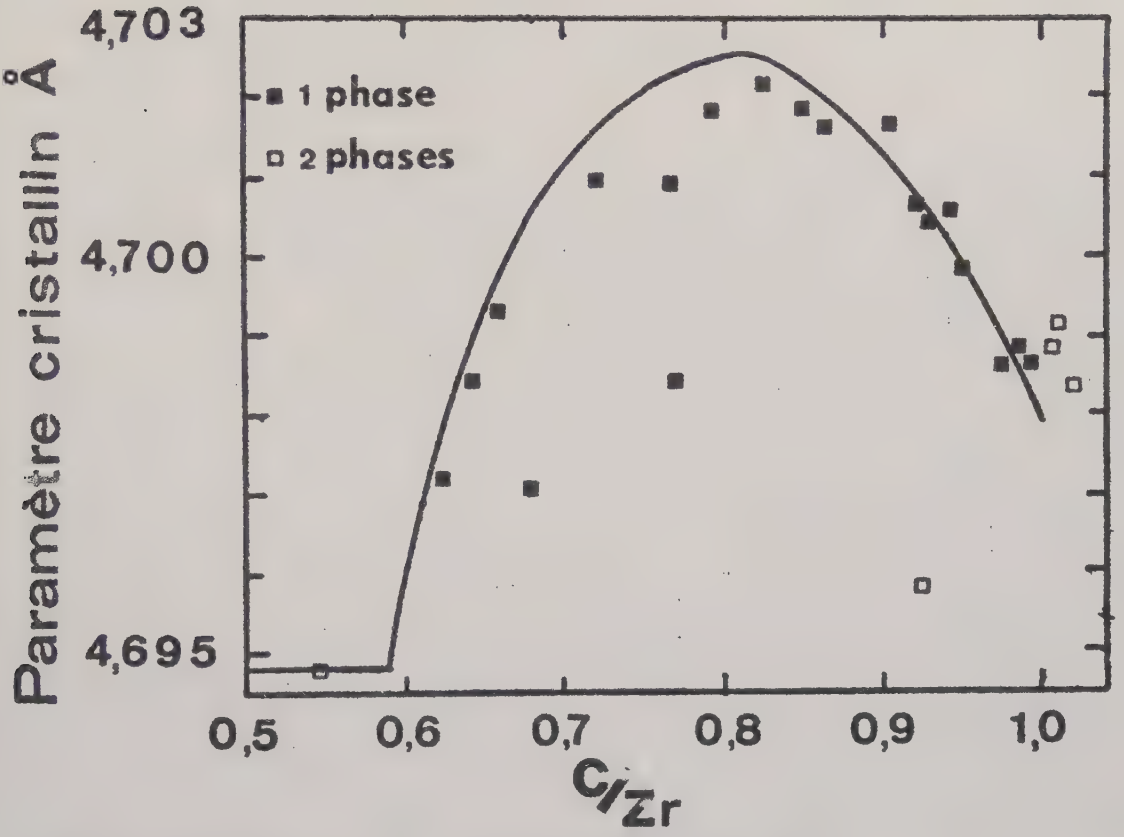


Fig 2. Variation du paramètre de ZrC
en fonction de la composition. (d'après STORMS [15])

par Sara (10) puis confirmé par la suite par Storms (15).

Nous faisons figurer dans le tableau 1 ci-dessous les grandeurs thermodynamiques de ZrC obtenues par différents auteurs.

Tableau 1

Produit	Grandeur thermodynamique calculée	valeur obtenue Kcal/mole	Méthode utilisée	Référence
ZrC	$\Delta H°_{298}$	$-44,1 \pm 1,5$	bombe calorimétrique	Mah et Boyle (16)
ZrC + C	$\Delta H°_{298}$	$-47,7 \pm 5$	vaporisation	Pollock (17)
ZrC + C	$\Delta G°_{2675}$	$-38,9 \pm 1,5$	vaporisation	Pollock (17)
ZrC + C	$\Delta H°_{298}$	$-47,6 \pm 3$	vaporisation	Vidale (18)
ZrC + C	$\Delta G°_{2740}$	$-38,8 \pm 1$	vaporisation	Vidale (18)
$ZrC_{0,95}$	Cp_{298}	9,00 cal/mole/o	calorimétrie	Westrum et Feick (19)
$ZrC_{0,95}$	$S°_{298}$	7,52 u.e	calorimétrie	Westrum et Feick (19)
$ZrC_{0,95}$	$H°_{298} - H°_{o}$	1392 cal/mole	calorimétrie	Westrum et Feick (19)

B - Le système Zr - O

Domagala et Mc Pherson (20) déterminèrent les premiers le diagramme du système Zr - O. Les limites de phases étaient identifiées par métallographie à partir d'échantillons

trempés depuis des températures variées. Gebhardt et al (21) puis Ruh et Garett (22) y apportèrent quelques modifications (fig. 3). La limite inférieure côté métal du domaine homogène ZrO_2 ne fait pas l'unanimité puisque selon les auteurs (20), (21) et (22), la largeur Δx du domaine varie entre 0,018 et 0,19. Plus récemment Boureau (23) a suggéré pour cette limite $ZrO_{1,92}$.

Il semble maintenant à peu près établi qu'il existe trois formes allotropiques de zircone, la variété monoclinique étant la seule stable à température ambiante. Les transformations d'une variété à l'autre se font selon le schéma :

ZrO_2 (α monoclinique) $\xrightarrow{1100°C}$ ZrO_2 (β quadratique) $\xrightarrow{2300°C}$ ZrO_2 (γ cubique)

Certaines grandeurs thermodynamiques ont été mesurées pour ZrO_2 (s), ZrO_2 (g) et ZrO (g). Leurs valeurs ainsi que les méthodes de déterminations utilisées sont rassemblées dans le tableau 2 .

Tableau 2

Produit	grandeur calculée	valeur	méthode utilisée	référence
ZrO_2 (s)	$\Delta H°_{298}$	-261,5 Kcal/mole	bombe calorim.	Humphrey (24)
ZrO_2 (s)	$\Delta G°_{298}$	-247,7 Kcal/mole	"	Humphrey (24)
ZrO_2 (s)	$\Delta H_{sub}2600$	163 Kcal/mole	effusion	Ackerman et Thorn (25)
ZrO_2 (s)	$\Delta S_{sub}2600$	38 u.e.	effusion	"
ZrO_2 (s)	$\Delta G_{dis.}0°K$	15,3 ± 0,2 e.v.	effusion	"
ZrO (g)	$\Delta G_{dis.}0°K$	7,8 ± 0,2 e.v.	effusion	Chupka (26)
ZrO_2 (g)	$\Delta G_{2300-2700°C}$	95,000-4,9 T cal/mole	calculée	Ackerman et Thorn (25)
ZrO (g)	"	17,800-16,78T cal/mole	calculée	"

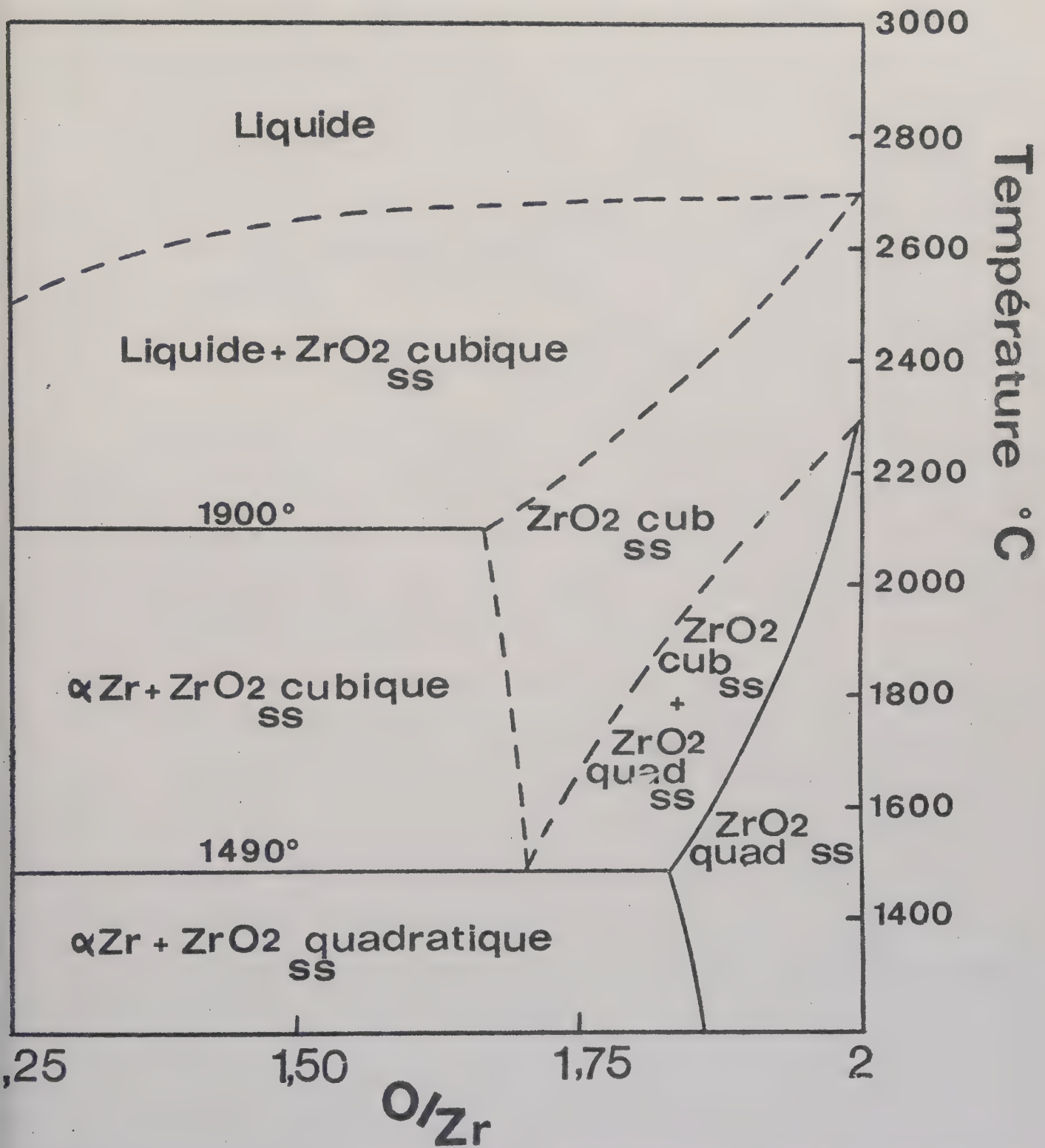


Fig3. Diagramme de phases partiel Zr–O. (d'après Ruh et Garrett[22])

C - Le système Zr - C - O

Prescott (1) fut le premier à étudier la carboréduction de la zircone. Il mesurait au manomètre, pour une série de températures la vitesse de variation de la pression d'oxyde de carbone en fonction du temps, et déduisait par extrapolation la valeur du p_{CO} d'équilibre. Il mit ainsi en évidence un équilibre monovariant, et conclut, après analyse chimique des phases trempées, que la réaction répondait à l'équation :

$$ZrO_2 + 3C \rightarrow ZrC + 2\ CO$$

En utilisant une méthode peu différente Kutsev et al. (7) proposèrent quelques années plus tard pour la même réaction l'équation $ZrO_2 + 2{,}63\ C \rightarrow ZrC_{0,71}O_{0,08} + 1{,}92\ CO$, et trouvèrent pour les pressions d'oxyde de carbone des valeurs sensiblement moitié de celles de Prescott.

Hollahan (27), en appliquant la technique de torsion effusion au système monovariant ZrC - ZrO_2 - C - CO, obtint des valeurs de pressions d'oxyde de carbone environ 10 fois plus faibles que celles proposées par Prescott. Nous présentons dans le tableau 3 ci-dessous les valeurs obtenues par ces différents auteurs pour la fonction $\log p_{CO} = f\ (\frac{1}{T})$ relative à l'équilibre monovariant, ainsi que les grandeurs thermodynamiques qui y sont attachées :

Tableau 3

Auteurs	$\log P_{CO}$ Torrs $= f(\frac{1}{T})$	$\Delta H°$ Kcal/mole réaction	$\Delta H°_{298}$ Kcal/mole ZrC Format.	Domaine de température étudié °K
Prescott (1)	$-\frac{16\,580}{T} + 11,472$	+ 151,8	- 46,5*	1880 → 2020
Kutsev et al. (7)	$-\frac{15\,700}{T} + 10,75$	+ 138	- 53,8	1814 → 2020
Hollahan (27)	$-\frac{16\,100}{T} + 9,43$	+ 147,3	-57,5 ± 10	1422 → 1520

*valeur corrigée par Pollock (17).

Sarkar (6) étudia à 1800°C la solubilité de l'oxygène dans ZrC entre 40 et 700 Torrs aussi bien en partant de mélanges variés ZrO_2 + n C qu'en oxydant ZrC par l'oxyde de carbone.

Henney et Jones (2), à partir de l'étude de mélanges variés ZrO_2 + n C cuits sous vide (10^{-3} Torr) à 1800°C pendant des durées variables (15 mn à 3 h) puis trempés et analysés, conclurent à l'existence de deux oxycarbures avec des domaines d'homogénéité distincts dans le système Zr - C - O.

C H A P I T R E II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

A - Méthode expérimentale

Dans le système que nous étudions, le nombre maximum de phases en équilibre sera quatre, par exemple : la zircone, le carbone, l'oxyde de carbone et le produit de la carboréduction de la zircone. La fonction d'état que nous étudions est la pression d'oxyde de carbone p_{CO}. La composition globale du système pourra être représentée par le rapport O/Zr du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes de zirconium présents dans l'ensemble des phases solides.

L'étude expérimentale de la fonction $p_{CO} = f\ (O/Zr)$ nous donnera la variance de l'équilibre thermodynamique et ainsi nous renseignera sur le nombre et la nature des phases présentes à l'équilibre. Nous verrons plus loin, qu'en réalité, l'analyse aux rayons X (à haute température ou à froid) ainsi que l'analyse chimique des produits trempés, se seront révélées non seulement complémentaires mais indispensables.

Tracé d'une isotherme

Le mélange réactionnel (ZrO_2 + n C) étant maintenu à température constante, sous une pression d'oxyde de carbone connue, on provoque après chaque état d'équilibre (p_{CO} = cte), l'évolution progressive de la réaction par des prélèvements successifs de gaz. La traversée des différents domaines d'existence des phases se traduit par des "cassures " dans la courbe

isotherme $p_{CO} = f\ (O/Zr)$.

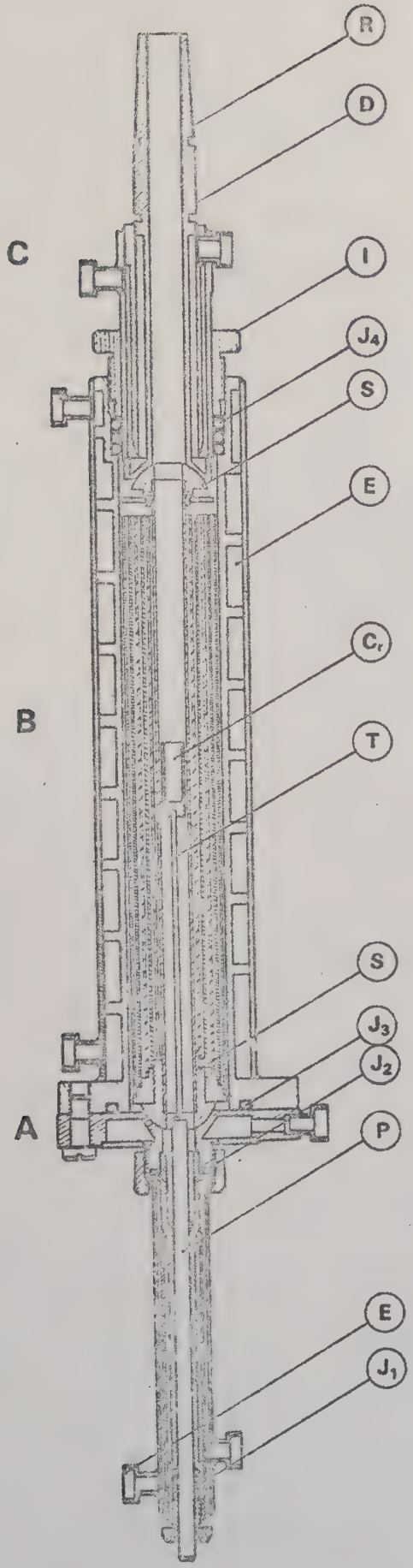
Le nombre d'atomes de zirconium est connu par la pesée de la zircone introduite initialement dans l'échantillon. Le nombre d'atomes d'oxygène présent dans l'ensemble des phases solides, s'obtient par la différence entre le nombre d'atomes introduit au départ (O dans la zircone) et le nombre de moles de CO apparues au cours de la réaction. Pour obtenir ce dernier, il est nécessaire de connaître le nombre de moles de CO présentes dans l'enceinte occupée par le gaz et qui comprend : le four, la partie de verrerie qui le relie au manomètre et la branche correspondante du manomètre, dont la limite est fixée par le niveau de mercure (voir appareillage, fig. 6).

B - Appareillages

1 - Les fours. Nous avons utilisé deux types de fours.

1 - a. Four de petit volume à résistor de graphite (fig. 4)

Ce four a été mis au point au laboratoire par Heiss et col. (28). Sa description ayant été faite avec précision nous ne le décrirons que succintement. Son volume est d'environ 300 cm^3. L'élément chauffant est un tube de graphite (qualité 58/90 Carbone Lorraine) de 1 mm d'épaisseur et de 20 cm de long, emmanché sur deux embouts à tête semi-sphérique à rodage mâle qui prennent appui sur les rodages métalliques femelles des pièces amenant le courant. Quatre écrans concentriques, également en graphite, fixés sur l'embout inférieur grâce à des épaulements limitent les pertes de chaleur de telle sorte que les gradients thermiques sont pratiquement



A embase

B enveloppe

C piston supérieur

P, T, C tige coulissante, creuset

$J_1 J_2 J_3 J_4$ joints toriques

E ciculation d'eau

S rodages semi-sphériques

I écrou

R rodage conique mâle

Fig 4. Vue en coupe du four à rèsistor de graphite.

négligeables sur une zone d'environ 3 cm située à peu près au milieu du résistor.

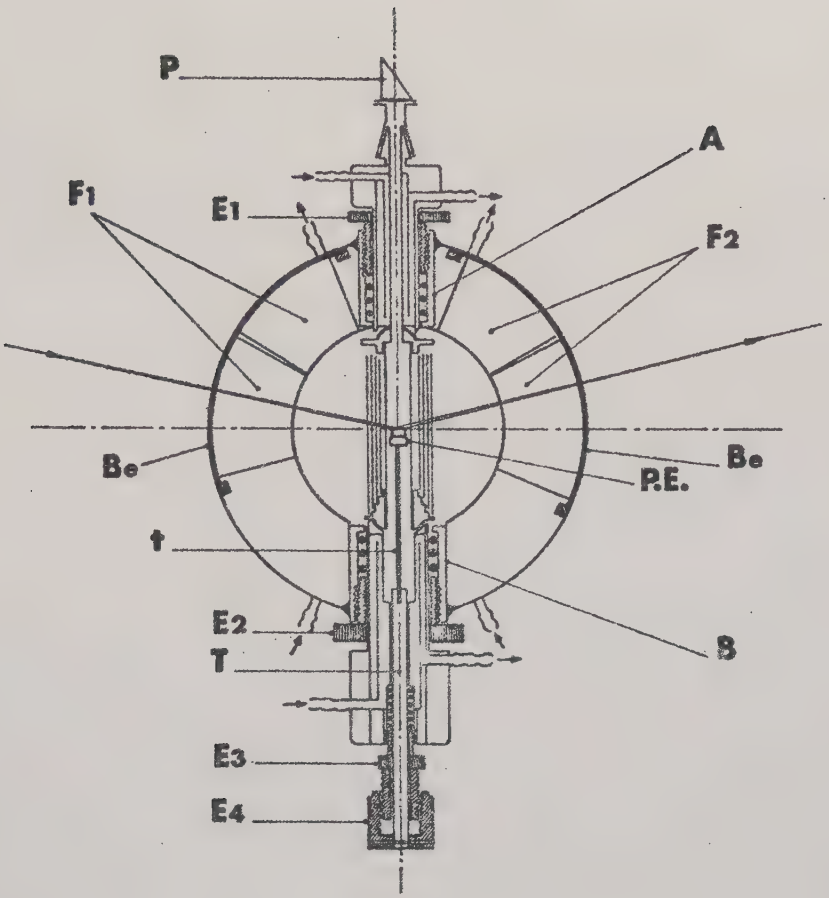
L'ensemble (résistor-écrans) est placé dans une carcasse métallique refroidie par eau, qui comprend une double enveloppe servant de corps au four et sur laquelle viennent se placer à la partie supérieure un piston constituant une électrode, et à la partie inférieure une bride refroidie par eau et faisant office de deuxième électrode.

L'étanchéité de l'ensemble se fait au moyen de joints toriques en caoutchouc (joint français qualité PB 651). L'isolement électrique est assuré par des bagues de serrage des joints du piston réalisées en téflon.

Le creuset, en graphite également, de hauteur 30 ou 50 mm et de diamètre intérieur 9 mm, est maintenu dans la zone de température homogène du résistor au moyen d'une tige de graphite elle-même fixée sur un cylindre plein en acier, de 8 mm de diamètre, qui peut coulisser dans l'embase inférieure du four grâce à des joints toriques.

1 - b. Four pour rayons X à haute température (fig. 5)

Ce four mis au point par Pialoux et col. (29) possède une enceinte plus grande et de forme différente de celle du four précédent. Cette enceinte est percée de deux cavités diamétralement opposées dans lesquelles viennent se loger les électrodes avec leurs écrous. L'électrode inférieure est munie de deux écrous supplémentaires permettant de régler la position du porte-échantillon (réglage du zéro) par modification de l'enfoncement de la tige du support. Sur la carcasse du four



A, B cavités pour électrodes

F_1 F_2 fenètres

Be feuille de béryllium

T, t, P.E tige coulissante, porte-échantillon

E_1, E_2, E_3, E_4 écrous

P prisme

Fig 5. Four pour rayons X. Vue en coupe.

ainsi que sur le résistor et les écrans sont pratiquées des fenêtres dont le plan médian passe par l'axe des cavités A et B. Leurs dimensions sont calculées de telle sorte que le faisceau de rayons X ne soit pas intercepté. Chacune des fentes F_1 et F_2 est obturée par une feuille de béryllium collée à l'araldite. L'ensemble du four est maintenu verticalement par une tige en acier enserrée dans l'axe même du goniomètre (Philips PW 1011).

1 - c. Alimentation des fours

Le courant alternatif basse tension qui alimente les fours, est fourni par un transformateur sous volteur 220/15 V. La variation de la température du four s'obtient par changement de la tension appliquée en utilisant un auto-transformateur 0 - 220 V (A.D.B.) placé en amont du transformateur. Un stabilisateur de tension 5/10 kW (Philips) permet d'amortir les fluctuations du secteur celles - ci étant nuisibles à la réalisation d'une bonne stabilité de la température du four.

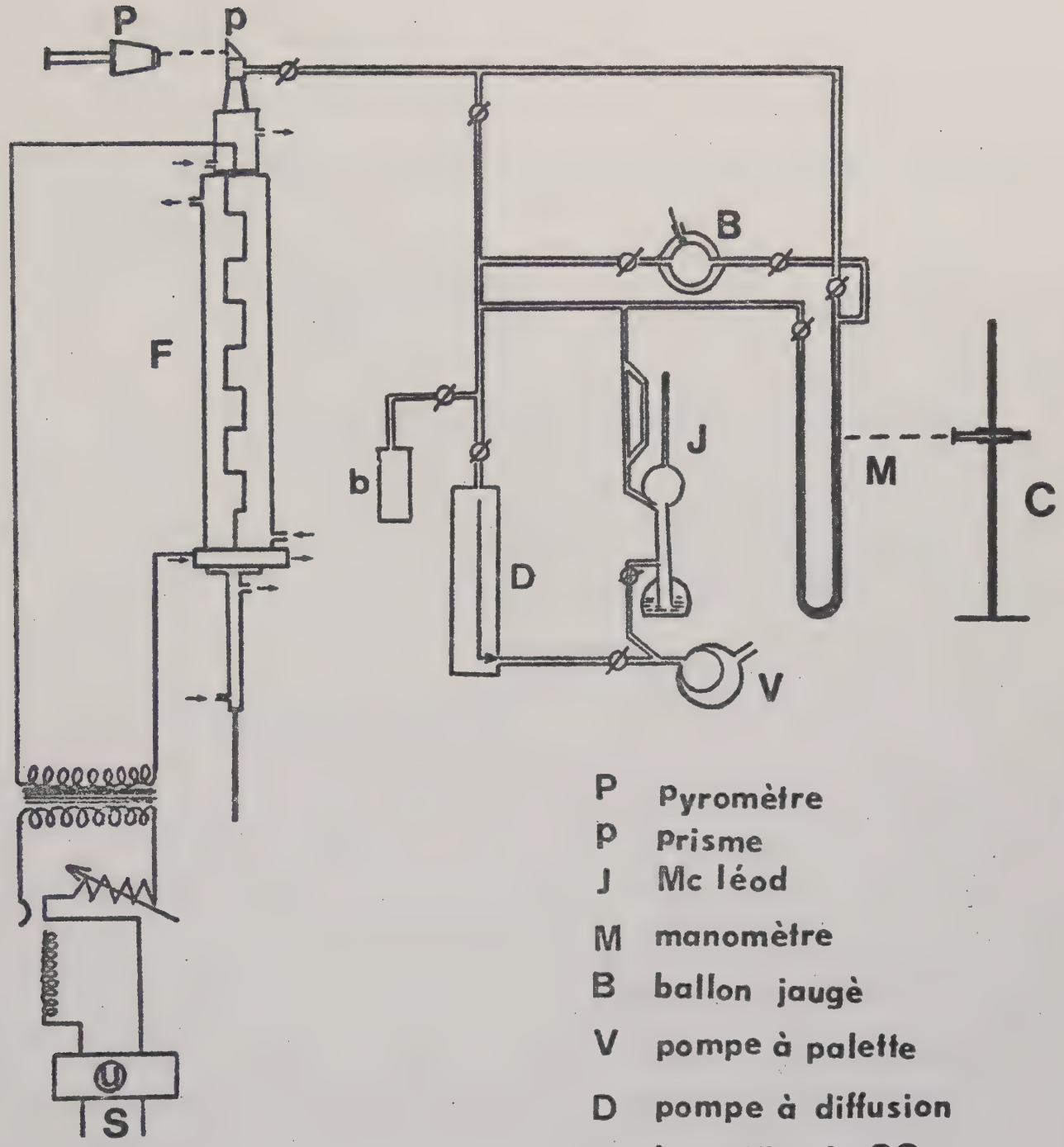
2 - Dispositif expérimental annexe aux fours

2 - a. Verrerie

Elle comprend :

- un ballon jaugé à double enveloppe dont le volume a été déterminé par pesées de mercure. Ce ballon permet d'étalonner le volume de l'enceinte et de prélever (ou d'introduire) des quantités connues de CO ;

- un manomètre à mercure formé d'un tube en U calibré de 10 mm



P Pyromètre
p Prisme
J Mc léod
M manomètre
B ballon jaugè
V pompe à palette
D pompe à diffusion
b bouteille de CO
C cathètomètre
F four

Fig 6. Appareillage

de diamètre intérieur ;

- une jauge de Mc Léod ;

- les tuyauteries de raccordement de l'enceinte au système de pompage.

2 - b. Système de pompage

Il comprend :

- une pompe à palette à deux étages permettant d'atteindre un vide de 10^{-3} torr ;

- une pompe à diffusion de mercure amorcée par la pompe à palette et permettant de réaliser un vide de l'ordre de 10^{-6} torr.

3 - Etalonnage de l'enceinte

A température constante (bien que non uniforme), il existe une relation univoque $N_e = f\ (p_{CO})$ entre le nombre, N_e, de moles de CO contenues dans l'enceinte, et la pression qui y règne. Cette relation doit être établie par un étalonnage réalisé dans les conditions de l'expérience. Par l'intermédiaire du ballon jaugé, il est possible de détendre ou au contraire de prélever un nombre connu de moles de CO dans l'enceinte. La pression correspondante est lue sur le manomètre. La courbe obtenue est sensiblement une droite passant par l'origine des axes et qui est définie sans ambiguité en utilisant l'échelle suivante :

Abcisse : 1 cm représente $0,2.10^{-3}$ mole de CO

Ordonnée : 1 cm représente 1 torr

Les quelques rares valeurs aberrantes qui ont été obtenues au cours de très nombreux essais, comportant aussi bien des additions que des extractions de CO, ne sont jamais éloignées de la courbe, d'une valeur supérieure à 4.10^{-5} mole. En fait, ces écarts sont accidentels, et nous pouvons considérer que l'incertitude sur la détermination expérimentale de N_e est bien traduite par la précision du graphique tracé dans les conditions précédemment indiquées. L'expérience prouve qu'il paraît possible de déterminer la pression à 1 mm près, ce qui entraîne une incertitude sur le nombre de moles présentes dans l'enceinte de $1,3 \times 10^{-5}$ soit $\Delta N_e < 2.10^{-5}$ mole.

4 - Mesure de la température

La lecture de température se fait à l'aide d'un pyromètre monochromatique ($\lambda = 0,65\ \mu$) à disparition de filament MECI type PM 30.

Le pyromètre est étalonné par la méthode de fusion des métaux précieux. Pour éviter toute contamination, nous avons intercalé entre le métal et le fond du creuset une plaque de tungstène de dimension telle que la visée pyrométrique puisse se faire sur le fond en graphite. Le résultat des étalonnages en température de deux de nos fours, sont rassemblés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Métal	θ_v °C	F_1		F_2	
		θ lue	A	θ lue	A
Au	1063	1042	12		
Ni	1453	- - - -	- - - -	1404	17
Pd	1552	1503	15	1491	19
Pt	1769	1716	13	1698	18
Rh	1960	- - - -	- - - -	1865	20

La constante A est définie par la relation :

$$\frac{1}{T_{lue}} - \frac{1}{T_{réelle}} = A.10^{-6}$$

Dans le domaine de température considéré, une erreur de 3 unités sur la constante A entraîne un écart de 10° environ sur la valeur de la température réelle. L'ensemble des expériences ayant été effectué dans une zone de température qui recouvre le point de fusion du palladium, nous avons pris comme référence la fusion de ce métal. Il est difficile de chiffrer l'incertitude sur la détermination de la température réelle d'un échantillon. A la dispersion liée à la reproductibilité de la lecture, il convient d'ajouter une erreur d'étalonnage que nous pensons raisonnable d'estimer à ± 5°C. Nous avons pu vérifier le bien fondé de cette opération pour les températures inférieures à 1300°C en introduisant un thermocouple Pt/Pt-Rh 10% dans le montage.

C - Les échantillons

1 - Produits de départ

La zircone est de qualité specpure "Johnson Mathey" JMC 455. L'analyse de ce produit fournie par le fabricant est donnée dans le tableau ci-dessous en p.p.m. :

Al : 3 ; Ca : 3 ; Hg : 2 ; Si : 2 ; Mn : 1 ; Hf < 20

- le carbure est un produit ALFA : C total : 12,12 % ;
C libre : 0,89 % ; H_2 : 0,007 % ; N_2 : 0,10 % ; O_2 : 0,21 %
ce qui correspond à un carbure de formule $ZrC_{0,974}O_{0,013}$ avec en plus 0,9 % de C libre.

- Le carbone utilisé sous forme de poudre est de pureté nucléaire.

- L'oxyde de carbone, fourni par l'Air liquide et livré en bouteille de 1 l. sous 80 barr est de qualité N45.

2 - Préparation des pastilles

Des mélanges variés ZrO_2 + nC ; ZrC + nC ; ZrC + $nZrO_2$, sont préparés par pesée au 1/10 mg près. Les poudres intimement mélées sont comprimées sous une pression comprise entre 5 et 10 t/cm^2. Les pastilles ont généralement un diamètre de 6 ou 8 mm, leur hauteur variant de 1 à 10 mm.

3 - Déroulement d'un essai

L'échantillon est mis en place dans le creuset et isolé de ce dernier par une feuille de tungstène afin d'éviter toute contamination par le graphite. La nacelle est ensuite introduite dans le four, la tige porte-échantillon étant en position basse. Le four est alors vidé du gaz qu'il contient, le dégazage s'effectuant d'abord à froid pendant quelques heures, puis progressivement à chaud jusqu'à 100 ou 200°C au-dessus de la température de travail prévue. Lorsque le dégazage est jugé suffisant ($p \approx 10^{-5}$ torr), l'enceinte est isolée du système de pompage, et le creuset est porté dans la région du four où la température est sensiblement homogène. L'oxyde de carbone est alors introduit.

D - Analyse aux rayons X

L'analyse aux rayons X permet de connaître la nature et les paramètres des phases en équilibre à haute température.

Comme nous le verrons au chapitre III - C l'expérience montre qu'après trempe, les phases observées à froid, sont les mêmes que celles indexées à haute température.

1 - Rayons X à chaud

Cette méthode d'analyse permet de connaître la nature exacte des phases en équilibre à haute température ainsi que les valeurs de leurs paramètres à chaud. Cependant le gradient de température (dû partiellement au fait que l'échantillon soit en partie hors du creuset) au sein de la pastille est responsable d'un gradient de composition. Il s'agira toujours des phases indexées à la surface de l'échantillon et en équilibre ou non avec l'atmosphère de CO. Les spectrogrammes sont obtenus dans le domaine angulaire compris entre 0 et 67°θ de Bragg, intervalle suffisant pour identifier les phases même en faible quantité, et pour le calcul des paramètres. Les conditions d'examen aux rayons X sont les suivantes : anticathode de Cu, filtre de Ni, enregistrement avec discrimination , régime 40 KV 20 mA, sensibilité comprise entre 10 coups/s et 2000 coups/s, inertie 1,4 et 10 sec. ; les vitesses de rotation du compteur 1/4°θ de Bragg par mn. pour l'identification des phases (petits angles) et 1/16°θ de Bragg par mn. pour le calcul des paramètres (grands angles).

2 - Rayons X à température ambiante

Les échantillons utilisés sont préparés dans les petits fours tubulaires. Le gradient de température au niveau du creuset étant pratiquement négligeable dans ces fours,

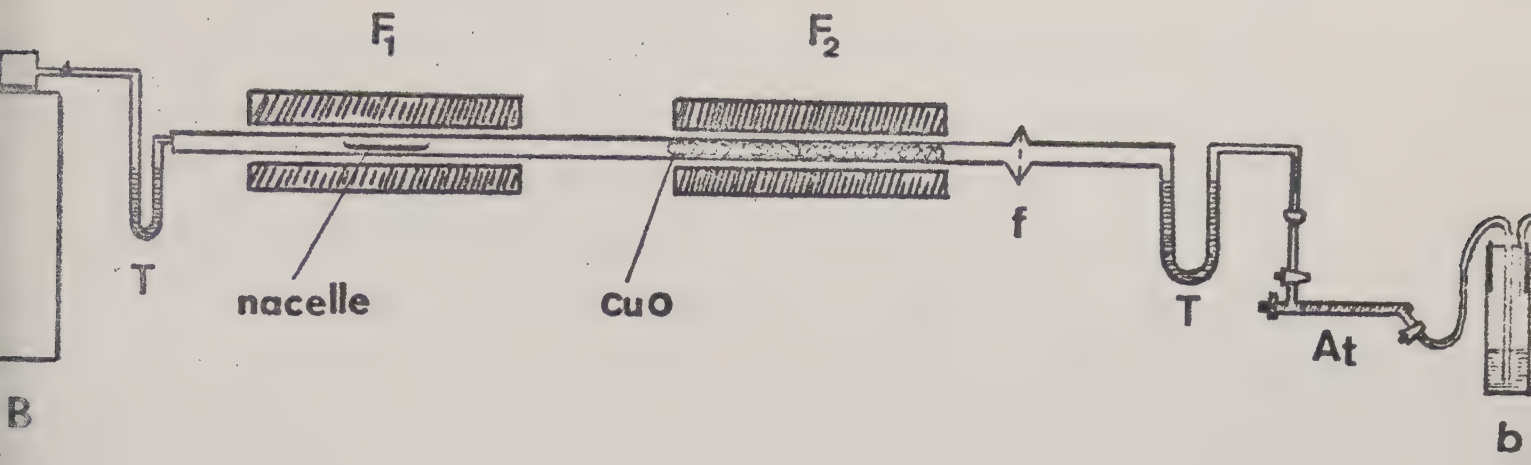
les pastilles obtenues sont en général homogènes après cuisson. Après broyage et homogénéisation de l'échantillon dans un mortier en agathe, la poudre obtenue est analysée. Les conditions d'examen aux rayons X du produit trempé sont sensiblement les mêmes qu'à haute température. Cependant,alors que précédemment on ne faisait que l'indexation des phases présentes à la surface de l'échantillon, ici on analyse la totalité de la pastille et on obtient le paramètre moyen des phases. La nature des phases étant connue, leur composition peut être déterminée par l'analyse chimique.

E - Analyse chimique

Nous verrons au chapitre III, que si la valeur du p_{CO} est connue avec une précision convenable, il n'en est pas de même du rapport O/Zr tiré du calcul des prélèvements gazeux. Il convenait par conséquent, de contrôler les valeurs de ce rapport par une autre méthode, en particulier pour la détermination des limites de phases. Nous avons utilisé l'analyse chimique des produits trempés.

Le dispositif expérimental (fig. 7) comprend principalement une bouteille d'oxygène (O_2 N45 Air liquide), deux fours Adamel qui sont chauffés à 700°C environ, des tubes absorbeurs d'H_2O , et l'ampoule tarée contenant de l'amiante sodé grains fins pour l'analyse élémentaire (Merck). Le four 1 contient la nacelle d'alumine avec la pastille à analyser, le four 2 est traversé par un tube rempli de CuO.

La méthode consiste à brûler sous lent courant d'oxygène (débit de 1 à 2 l/h.) l'échantillon à analyser. Le



B bouteille O_2

T tubes absorbeurs H_2O

F_1, F_2 fours

f filtre

A_t ampoule amiante sodé, tarée

b bulleur

Fig 7. Appareillage pour analyse chimique

carbone contenu dans ce dernier aussi bien à l'état libre qu'à l'état lié, est essentiellement transformé en CO_2, le peu de CO l'accompagnant est oxydé en CO_2 après traversée du four 2. La totalité du CO_2 est absorbé par l'amiante sodée. A partir du gain de masse de l'ampoule, on déduit la teneur en carbone total de l'échantillon. Après la réaction qui dure environ 6 heures, le four 1 est éteint le courant d'oxygène restant maintenu pendant les 8 heures qui suivent. Nous obtenons dans la nacelle d'alumine une poudre blanche qui est ZrO_2 stoechiométrique. De la masse de ZrO_2 formé, on déduit la teneur en zirconium total de l'échantillon. La quantité d'oxygène initial est déduite par différence :

$$m_O = m_{initiale} - (m_{Zr} + m_C)$$

Plusieurs étalonnages faits aussi bien avec du C pur qu'avec des mélanges connus ZrO_2 + nC et ZrC + n ZrO_2, ont montré que la méthode utilisée est assez satisfaisante puisque le carbone et l'oxygène sont déterminés à moins de 2 % près (tableau 5 ci-dessous).

Tableau 5

Echantillon témoin	Analyse chimique C/Zr	O/Zr
ZrO_2 + 1,95 C	$1,96_4$	$2,01_7$
ZrC + 0,2 ZrO_2 ($ZrO_{C,833}O_{0,333}$)	$0,84_4$	$0,34_2$
ZrO_2 + 0,1 C	$0,09_7$	$2,00_5$
ZrC + 0,70 ZrO_2 ($ZrC_{0,588}O_{0,823}$)	$0,60_3$	$0,83_9$

Afin de vérifier la bonne marche de l'analyse et le degré de saturation de l'ampoule en CO_2, chaque analyse d'échantillon est systématiquement précédée et suivie d'un essai à blanc avec du graphite pur.

C H A P I T R E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Mise en évidence d'un équilibre monovariant

La variation du p_{CO} en fonction du temps est suivie au cours de la réduction de la zircone par le carbone, puis au cours de la réaction inverse, à température constante. Dans ces deux cas, la pression finit par se stabiliser, mais la pression atteinte lors de la réaction directe est toujours inférieure à celle observée lors de la réaction inverse. La figure (8) représente les courbes obtenues à 1480°C. Elle met en évidence la lenteur de l'approche de l'équilibre et l'existence d'un écart entre les p_{CO} atteints par réaction directe puis par réaction inverse. Les valeurs de la pression ainsi déterminées fixent les limites extrêmes du p_{CO} d'équilibre. La majorité des essais ont été réalisés à partir d'échantillons ZrO_2 + 4 C c'est-à-dire en présence d'un net excès de carbone par rapport aux quantités stoechiométriques conduisant à ZrC. Deux essais ont été faits à partir de pastilles déficitaires en C soit respectivement ZrO_2 + 1,05 C et ZrO_2 + 2 C. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 6.

Dans le domaine de température considéré, la courbe représentative de la fonction $\log p_{CO} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ peut être assimilée à une portion de droite. La méthode des moindres carrés conduit à lui attribuer l'expression :

$$\log p_{CO_{Torr}} = - \frac{1,51.10^4}{T} + 10,72$$

Etant donné la dispersion des points expérimentaux ,

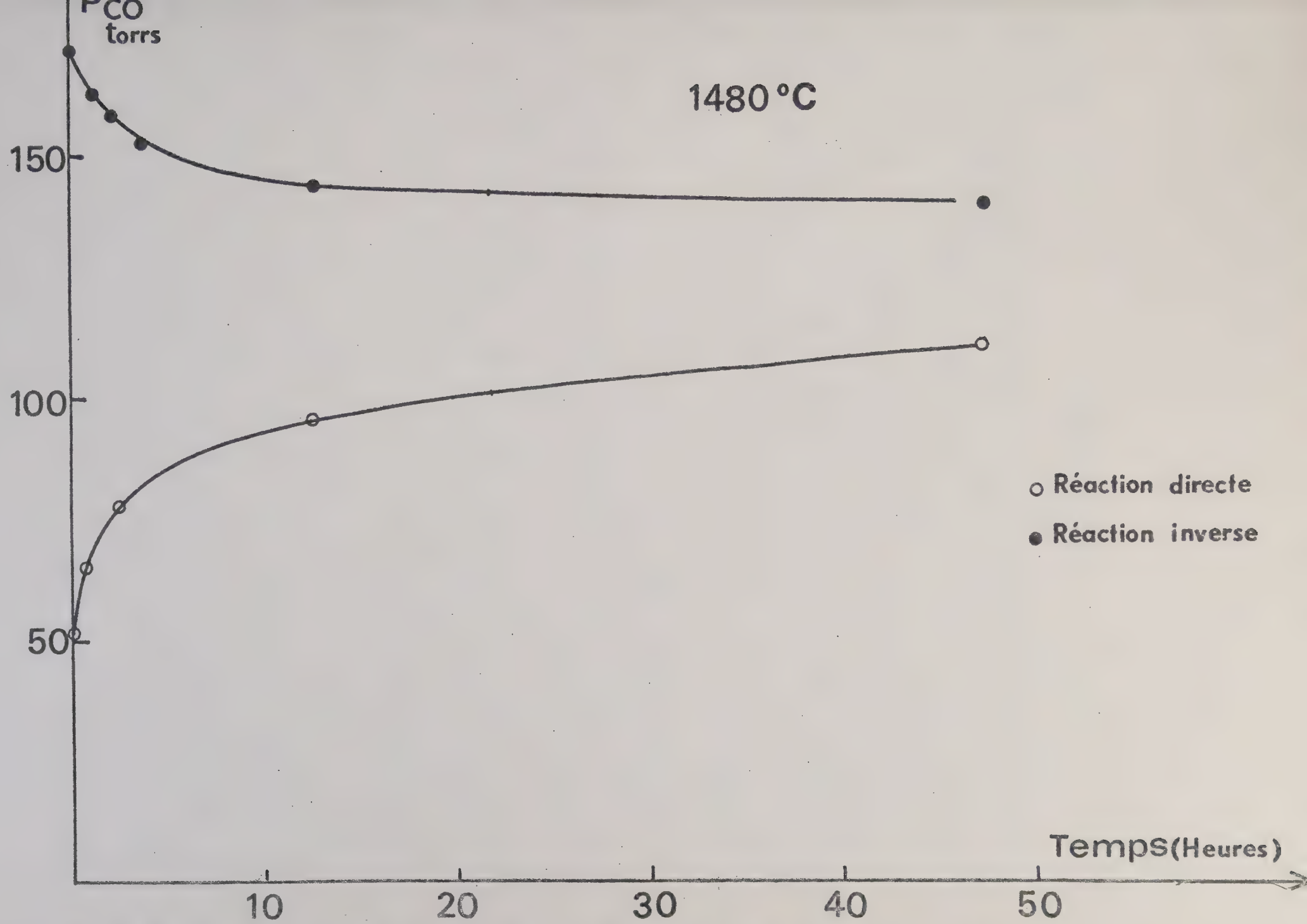


Fig 8. Mise en évidence de la lenteur de l'approche de l'équilibre.

Tableau 6

charge nominale initiale	Temp.°C	T°K	$\frac{10^4}{T}K^{-1}$	P_{CO} Torr	log P_{CO}	Réaction
ZrO_2 + 4 C	1265	1538	6,50	9	0,954	directe
	1277	1550	6,45	10	1,00	directe
	1399	1672	5,98	44	1,643	directe
	1399	1672	5,98	50	1,699	inverse
	1478	1751	5,71	115	2,061	directe
	1478	1751	5,71	139	2,143	inverse
	1505	1778	5,62	143	2,155	directe
	1505	1778	5,62	160	2,204	inverse
ZrO_2+ 1,05 C	1512	1785	5,60	170	2,230	directe
ZrO_2 + 4 C	1533	1806	5,54	204	2,310	directe
	1541	1814	5,51	240	2,380	directe
	1541	1814	5,51	267	2,426	inverse
ZrO_2 + 4 C	1596	1869	5,35	445	2,648	directe
	1596	1869	5,35	482	2,683	inverse
	1615	1898	5,29	546	2,737	directe
	1615	1898	5,29	594	2,774	inverse

dispersion liée en partie aux écarts importants observés entre les p_{CO} des réactions directe et inverse, il résulte une grande incertitude sur la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\log p_{CO} = f\ (\frac{1}{T})$. Aussi tâcherons-nous d'affiner l'équation proposée après détermination des p_{CO} d'équilibre véritables, par la méthode isotherme (voir § III - B -3.).

L'étude de la fonction $\log p_{CO} = f\ (\frac{1}{T})$ prend tout son intérêt si l'on connaît la composition des phases en présence et si l'on sait écrire l'équation stoechiométrique réelle de la réaction. Des indications à ce sujet peuvent être fournies par l'étude isotherme de l'évolution de la réaction en fonction de la composition globale du solide.

B - Etude isotherme

1 - Etude à 1555°C des mélanges excédentaires en carbone.

1 - a. Carboréduction de ZrO_2.

Une pastille de composition globale initiale $ZrO_2 + n\,C$ $(n > 3)$, est élevée à la température de 1555°C en atmosphère de CO. La quantité d'oxyde de carbone introduite au départ est telle qu'après dilatation, la pression soit nettement supérieure au p_{CO} de l'équilibre monovariant pour la température choisie. La pression qui s'établit se montre supérieure à celle qui résulterait de la simple dilatation du gaz. Nous avions tout d'abord attribué ce phénomène à une réduction de la zircone par le carbone avec dégagement de CO et production de zircone sous-stoechiométrique pour laquelle nous obtenons la valeur moyenne du rapport $O/Zr = 1,92 \pm 0,03$.

Nous procédons alors à des prélèvements successifs de gaz, et tant que la pression d'oxyde de carbone demeure supérieure au P_{CO} de l'équilibre monovariant, nous n'observons aucune remontée de pression mesurable . Les points successifs obtenus $P_{CO} = f\ (O/Zr)$ sont sensiblement alignés sur la verticale $O/Zr = 1,92$. Si ces résultats sont confirmés par les bilans pondéraux effectués sur des échantillons trempés dans ce domaine, les analyses chimiques faites sur ces mêmes pastilles donnent un rapport O/Zr plutôt voisin de 2 (voir tableau 7 ci-dessous)

Tableau 7

Domaine bivariant $\left["ZrO_2" - C - CO\right]$ à 1555°C

charge globale initiale	P_{CO} torr avant trempe	O/Zr tiré de P_{CO} à chaud	O/Zr pondéral	Analyse chim. O/Zr	Analyse chim. C/Zr
ZrO_2 + 4,01 C	389	1,93	1,94	$1,99_3$	3,96
ZrO_2 + 3,05 C	320	1,90	1,92	$1,98_3$	2,99

L'examen attentif de ce tableau, indique que si le rapport O/Zr déterminé par l'analyse chimique est sensiblement le même que celui de la charge initiale, il n'en est pas de même du rapport C/Zr. Cela peut signifier que la perte de masse de l'échantillon (ou l'augmentation de la pression dans le four) dans le domaine bivariant $\left["ZrO_2" - C - CO\right]$ est essentiellement imputable à un départ de carbone sous forme de composés volatils. Les gaz adsorbés par la zircone à froid (voir § suivant) seraient désorbés à chaud sous formes d'hydrocarbures

gazeux, de CO, etc... Une chromatographie en phase gazeuse apporterait certainement des informations utiles à ce sujet. Nous admettons pour la zircone sous-stoechiométrique la formule $ZrO_{1,99} \pm 0,01$. En continuant les prélèvements gazeux, nous observons une première cassure brutale de la pente de l'isotherme, résultat caractéristique de l'existence d'un domaine monovariant. Une deuxième cassure se produit au voisinage de O/Zr = 0. Les points obtenus au-delà de cette limite correspondent à un domaine bivariant et la position des points successifs semble indiquer que la solubilité de l'oxygène dans le carbure de zirconium diminue avec le p_{CO} (fig. 9).

Dans la plupart de nos expériences, nous avons constaté qu'il avait été prélevé un nombre de molécules gazeuses (en principe de CO) supérieur au nombre d'atomes d'oxygène de l'échantillon de départ ce qui entraîne évidemment une incertitude qui peut être grande sur la valeur du rapport O/Zr. Pour préciser l'origine de cette source de gaz, nous avons dégazé séparément du graphite et de la zircone vers 1000°C. Pour le graphite la perte de masse est négligeable. Pour la zircone, plusieurs essais concordant indiquent une variation de masse relative $\frac{\Delta m}{m} \approx 10^{-2}$ variation de masse non négligeable qui doit être prise en compte pour le calcul du rapport O/Zr. A ce dégazage de la zircone il convient d'ajouter celui de l'ensemble résistor-écrans (une isotherme entière dure en moyenne 6 à 9 mois) difficilement chiffrable, d'autre part, il est peu probable que le four soit d'une étanchéité rigoureuse sur une période de chauffe aussi longue. Aussi pour

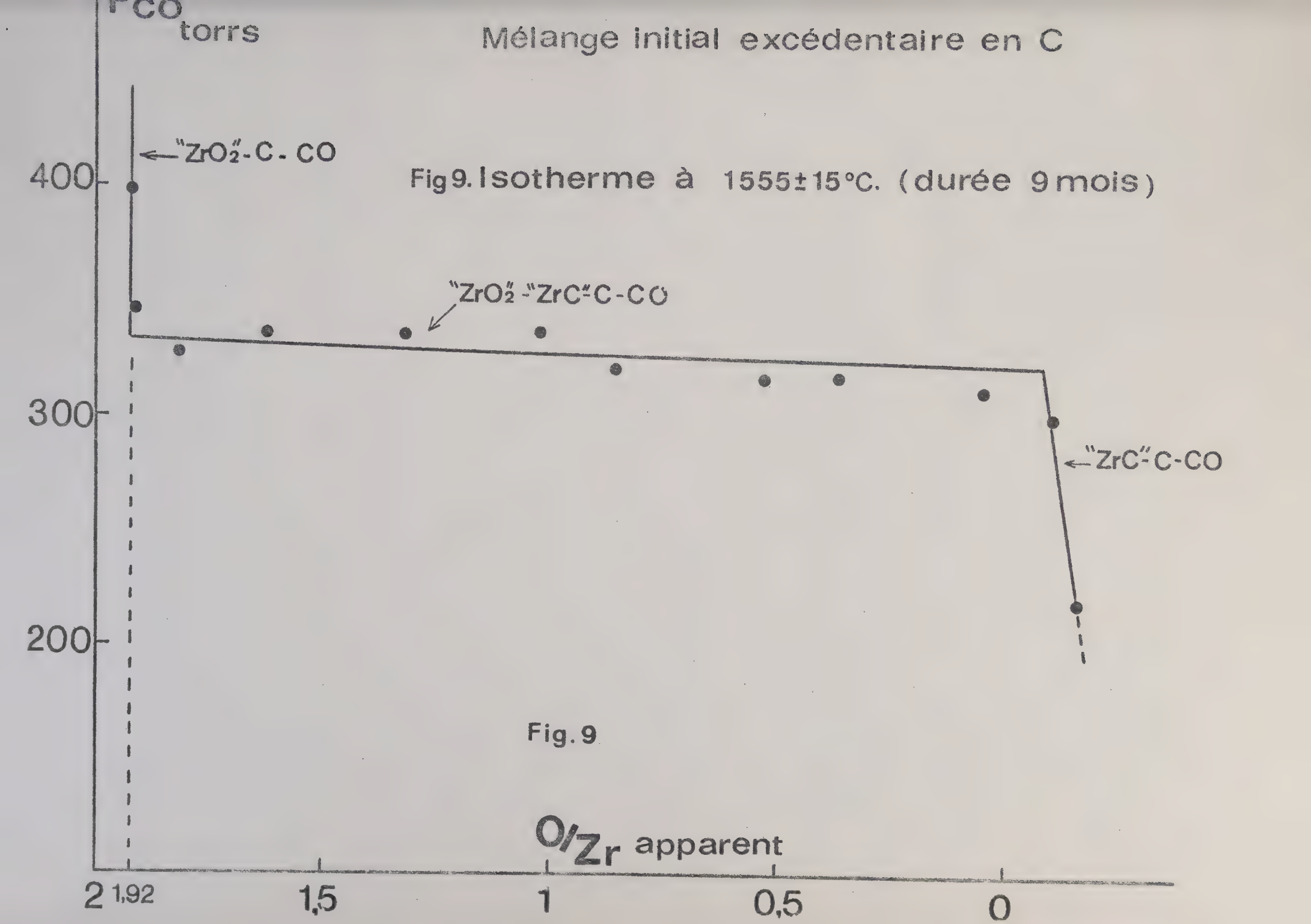

P_{CO} torrs
Mélange initial excédentaire en C
"ZrO_2"-C-CO
Fig 9. Isotherme à 1555±15°C. (durée 9 mois)
"ZrO_2"-"ZrC"-C-CO
"ZrC"-C-CO
400
300
200
O/Zr apparent
2
1,92
1,5
1
0,5
0

Fig. 9

déterminer la solubilité de l'oxygène dans ZrC avons-nous décidé de partir d'un repère gravimétrique beaucoup plus sûr: oxyder par le CO un mélange "ZrC + nC" qui a été préalablement dégazé sous vide (ce qui est impossible avec les mélanges ZrO_2 + nC car dès 1000°C il se produit un début de réaction). Autre avantage, en "oxydant" le carbure, la 2ème cassure mise en évidence précédemment, est atteinte beaucoup plus rapidement.

1 - b. Etude à 1555°C de la solubilité de l'oxygène dans le carbure de zirconium en présence de carbone libre.

- Conduite d'une expérience.

- Produits de départ.

Nous utilisons du carbure de zirconium en poudre. Avant chaque essai, l'échantillon de carbure est dégazé pendant 2 heures sous vide dynamique (10^{-6} mm Hg) à la température prévue pour l'étude isotherme (1555°C). La perte de poids observée est d'environ 6 pour mille; des dégazages ultérieurs n'entraînent pas de nouvelles variations de masse. Nous avons admis que dans l'échantillon de départ O/Zr ≤ 0,013. Du graphite J.M.C., garanti spectroscopiquement pur, y est alors ajouté dans différentes proportions, toujours suffisantes pour qu'il y ait du C libre (ZrC + n C avec n = 1,2 et 3). On ne connaît pas de carbure de zirconium d'indice en C supérieur à 1.

- Protocole opératoire.

C'est sensiblement celui décrit dans le paragraphe (III - B - 1-a.)à cela près que pour obtenir l'oxy-

carbure, nous oxydons maintenant par le CO le carbure de zirconium de départ.

Après dégazage du four pendant 5 heures à 1650°C, la pastille de ZrC + n C étant dans la zone froide, la température est amenée à la valeur désirée (1555°C), puis le creuset est remonté dans la région chaude. Une quantité connue de CO telle que la pression soit inférieure au p_{CO} de l'équilibre monovariant (300 torrs) est alors introduite dans l'enceinte réactionnelle. La pression diminue alors rapidement pour se stabiliser après 4 ou 5 jours à une valeur nettement inférieure à celle de départ (10 à 50 torrs pour un échantillon d'environ 1 g.)

Cette importante diminution de pression traduit indiscutablement une absorption de CO par l'échantillon, et cela sans formation possible de ZrO_2, puisque la pression est inférieure au p_{CO} de l'équilibre monovariant. Inversement, quand nous procédons, dans ce même domaine bivariant (ZrC_yO_z - C - CO) à des prélèvements de CO, ceux-ci sont suivis d'une remontée de la pression, laquelle se stabilise également au bout de 3 ou 4 jours. Nous avons ainsi obtenu à la température de 1555°C plusieurs pressions stationnaires, atteintes dans les deux sens, entre 5 et 300 torrs de CO.

Tous les échantillons ZrC_yO_z + n C ainsi préparés ont été trempés sous leur p_{CO} respectif (compris entre 5 et 300 torrs) puis pesés. Nous avons ainsi pu comparer les gains de masse découlant des pesées, avant et après manipulation, avec les valeurs calculées à partir des p_{CO} mesurés à chaud,

en admettant que la différence entre le nombre de moles de CO introduites dans l'enceinte réactionnelle et le nombre de moles de CO effectivement présentes à l'équilibre représentait bien la quantité de CO entré en réaction avec l'échantillon. Quelle que soit cette réaction, les extrêmes étant $ZrC_yO_z + \alpha\ CO = ZrC_{y+\alpha}O_{z+\alpha}$ et $ZrC_yO_{z+\alpha} + \alpha\ C$, le CO disparu correspond en effet toujours au nombre d'atome-gramme d'oxygène qui s'est dissous dans le carbure de zirconium, ceci bien sûr tant que l'on se trouve dans le domaine bivariant ZrC_yO_z-C-CO.

Pour mieux préciser la limite du domaine $Zr\ C_yO_z$ - C - CO côté oxyde, à 1555°C, nous avons cherché, en utilisant la même technique, à entrer progressivement dans le domaine monovariant en imposant des pressions de CO supérieures à 300 torrs, ce qui devrait faire apparaître du ZrO_2, mais même sous 380 torrs, nous n'avons pas observé de diminution ultérieure du p_{CO}. Nous avons alors, pour faire apparaître le "ZrO_2", provoqué une légère diminution de la température. Une baisse de 50°C a suffit pour entraîner une brutale chute de la pression, celle-ci passant en 24 heures de 380 à 200 torrs correspondant, à notre avis, à une formation de zircone. En effet un simple abaissement de la température de 50°C, sans échantillon dans le creuset, provoquerait une diminution de pression d'environ 3 torrs seulement. Revenant à la température de 1555°C, la pression de CO se met effectivement à croître pour atteindre, à l'équilibre, une valeur proche de celle prévue (300 torrs environ). L'analyse aux rayons X, après trempe, d'échantillons préparés dans ces conditions, révèle d'ailleurs la présence de cette phase "ZrO_2".

Par petits prélèvements successifs d'oxyde de carbone, nous passons alors du domaine monovariant ZrC_yO_z - ZrO_{2-x} - C - CO au domaine bivariant Zr C_yO_z - C - CO. La cassure de pente se produit pour un rapport O/Zr (rapport du nombre total d'atomes d'oxygène au nombre total d'atomes de zirconium présents dans l'ensemble des phases solides) très différent de la valeur que nous avions obtenue précédemment (fig. 9) en partant de mélanges ZrO_2 + n C, le carbone étant excédentaire.

La figure 10 montre le comportement du carbure sous oxyde de carbone (A) que l'on compare à la courbe d'étalonnage (E). La partie hachurée, jusqu'au point B, correspond au CO entré en réaction avec "ZrC". Au-delà du point B, nous entrons dans le domaine monovariant ZrC_yO_z - C - CO - ZrO_{2-x}. Les points obtenus sous atmosphère d'argon, avec et sans carbure, parfaitement alignés sur la courbe E, montrent que notre étalonnage est correct et que le phénomène d'adsorption n'est pas à craindre à notre température de travail.

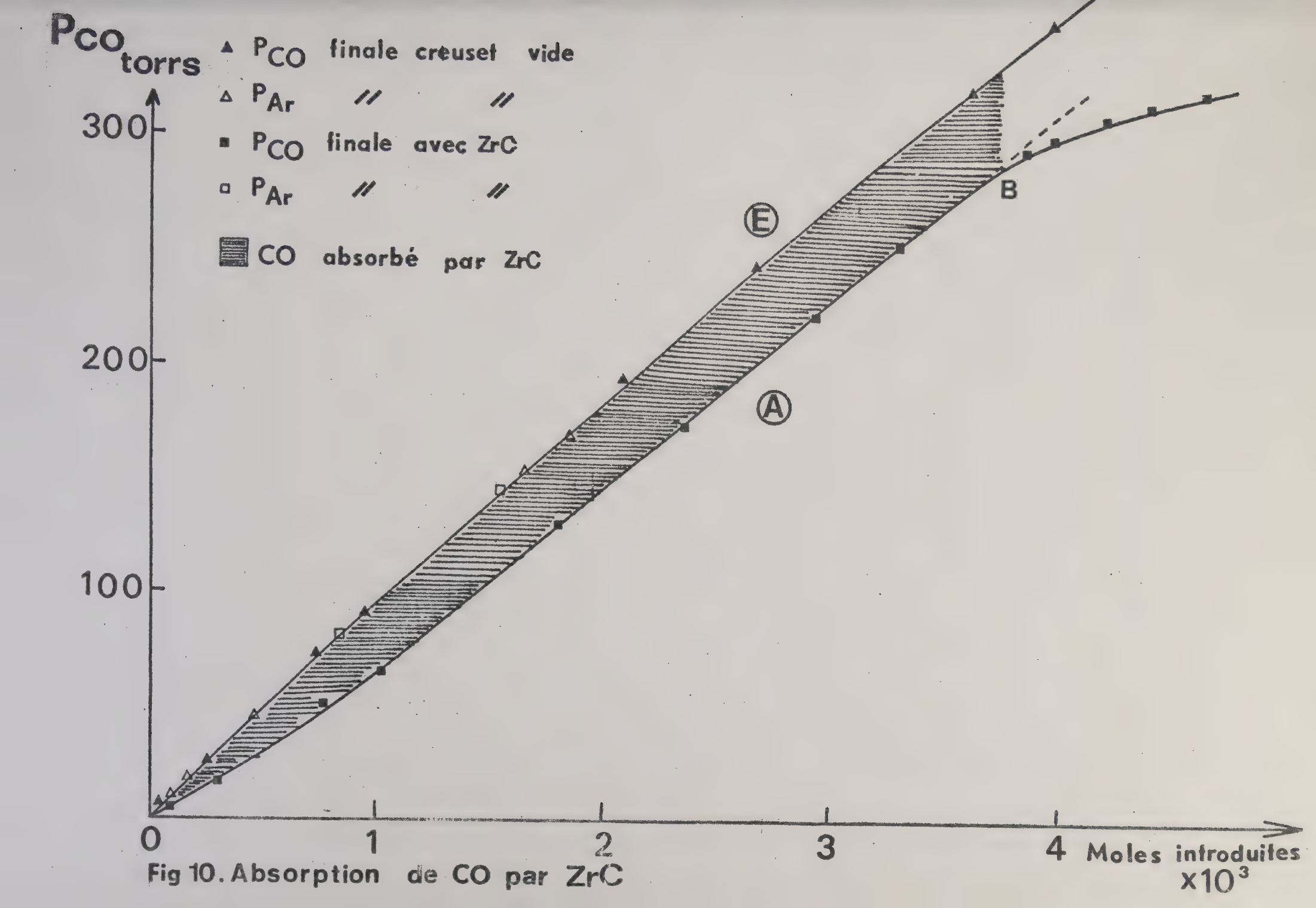


Fig 10. Absorption de CO par ZrC

Tableau explicatif de la figure 10

Etalonnage	p Argon Torrs	1,66	6,3	16,7	27,5	44,7	72,3	116,5	154	184,8
	mole argon introduite x 10^{+3}	0,010	0,065	0,175	0,285	0,467	0,762	1,14	1,66	2,01
ZrC sous argon	p Argon Torrs						83	146		
	mole argon introduite x 10^{+3}						0,853	1,55		
Etalonnage	P_{CO} Torrs	7	11,5	30	48,5	78,5	126	165	196	320
	mole CO introduite x 10^{+3}	0,07	0,11	0,305	0,495	0,815	1,33	1,77	2,15	3,60
ZrC sous CO	P_{CO} Torrs	4	17	50	65	130	173	220	253	293
	mole CO introduite x 10^{+3}	0,10	0,33	0,78	1,03	1,80	2,37	2,93	3,30	3,83

Résultats

Nous présentons sur la figure 11 la courbe isotherme $P_{CO\ équil.} = f\ (O/Zr)$ déduite à la fois des valeurs O/Zr calculées à partir des pressions de CO "à chaud" (tableau 8) (points ● et o) et de celles obtenues à partir des variations de masse (carrés ■) des échantillons pesés avant et après manipulation. On voit que pour un même p_{CO} d'équilibre, les valeurs de O/Zr tirées de la variation de masse du carbure semblent être toujours un peu plus grandes que celles calculées à partir des pressions d'oxyde de carbone (tableau 9).Cet écart systématique peut être attribué aux deux causes suivantes :

- valeurs O/Zr tirées du p_{CO} d'équilibre.

Un léger dégazage, au cours du temps, de l'ensemble résistor-écrans fait que la variation de pression enregistrée au manomètre doit être inférieure à celle qui résulterait de la seule absorption de CO par l'échantillon. Inversement, à la remontée de pression qui résulte de la réduction de l'oxycarbure de zirconium vient s'ajouter le dégazage parasite de l'ensemble résistor-écrans. Dans les deux cas, il s'ensuit un déplacement du rapport O/Zr vers les valeurs faibles.

- Valeurs O/Zr calculées à partir de la variation de masse de l'échantillon.

Au cours de la trempe, il peut se produire une oxydation superficielle de l'oxycarbure. La teneur en oxygène du produit trempé doit donc être légèrement supérieure à celle du produit en équilibre. Il en résulte un déplacement de O/Zr de sens inverse du précédent. Pour une pression de CO, l'écart

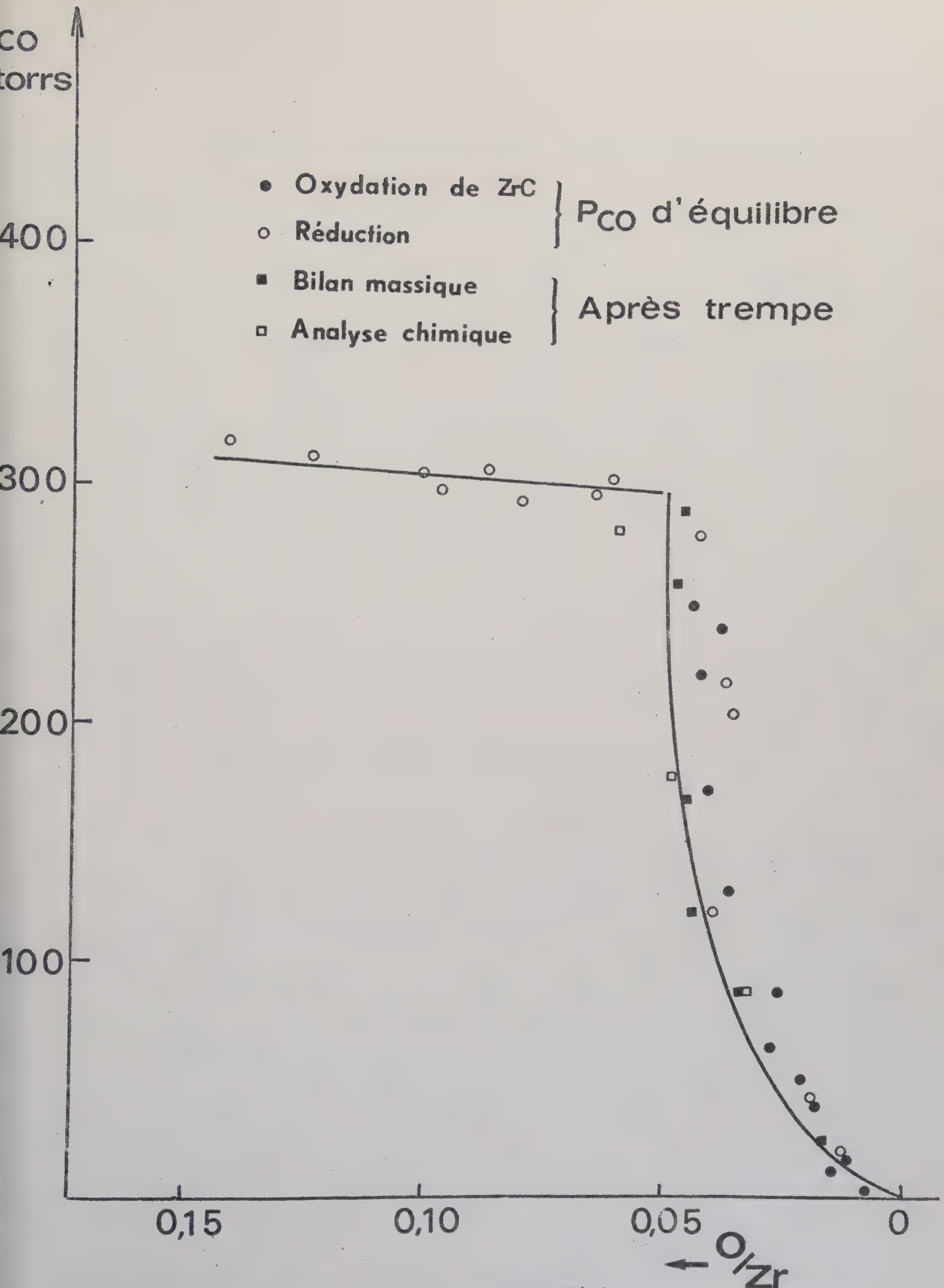


Fig 11. Evolution du rapport O/Zr dans "ZrC" en fonction de P_{CO}.

Tableau 8 : Valeurs de O/Zr tirées du P_{CO} à chaud

P_{CO} Torrs	O/Zr oxydation	O/Zr réduction	P_{CO} Torrs	O/Zr oxydation	O/Zr réduction
3,5	0,010		88	0,028	
11	0,016		122		0,041
17	0,013		173	0,041	
22		0,013	178	0,038	
23	0,016		204		0,037
38	0,020		221	0,045	
48		0,019	241	0,040	
51	0,023		280		0,043
61	0,022		293	0,050	
61	0,030				
65	0,027				

Tableau 9 : Valeurs comparées de O/Zr

P_{CO} Torrs	21	88	122	178	259	280
O/Zr (à chaud)	0,008	0,028	0,030	0,033	0,036	0,043
O/Zr (trempe)	0,019	0,035	0,041	0,045	0,050	0,050
Analyse chimique		0,032		0,048		0,060

Δ (O/Zr), entre les compositions de "ZrC" obtenu à haute température et après trempe ne dépasse toutefois jamais 0,015 (fig. 11, tableau 9). Remarquons que les valeurs de O/Zr déduites aussi bien des p_{CO} d'équilibre que des bilans pondéraux, se trouvent en excellent accord avec l'analyse chimique effectuée sur les échantillons. Ce n'était pas le cas des pastilles trempées à partir du premier domaine bivariant (tableau 7). Cela n'a rien de surprenant, car les échantillons "ZrC + n C" ont été préalablement dégazés à la température de travail sous un vide entretenu avant d'être "oxydés" par le CO, opération qui était impossible en partant d'un mélange ZrO_2 + n C, sans qu'il se produise un début important de réaction.

Il apparaît nettement sur la figure 11, que le rapport O/Zr (dont la variation résulte de l'absorption du CO par le carbure de zirconium), augmente au fur et à mesure que la pression d'oxyde de carbone croît, et ceci jusqu'à l'approche du p_{CO} de l'équilibre monovariant. La solubilité de l'oxygène dans la phase carbure de zirconium, dans le domaine bivariant, augmente donc avec la pression de CO; nous avons admis que la réaction y est représentée par l'équation stoechiométrique :

$$ZrC_yO_z + \alpha\ CO = ZrC_{y'}O_{z+\alpha} + (\alpha + y - y')\ C$$

les deux carbures écrits ne constituants qu'une seule phase.

Compte tenu de l'incertitude sur la valeur de O/Zr du carbure de départ (après dégazage du "ZrC" dans les conditions indiquées, on ignore en effet sa teneur exacte en oxygène) et des erreurs inhérentes à la manipulation, nous dirons que la

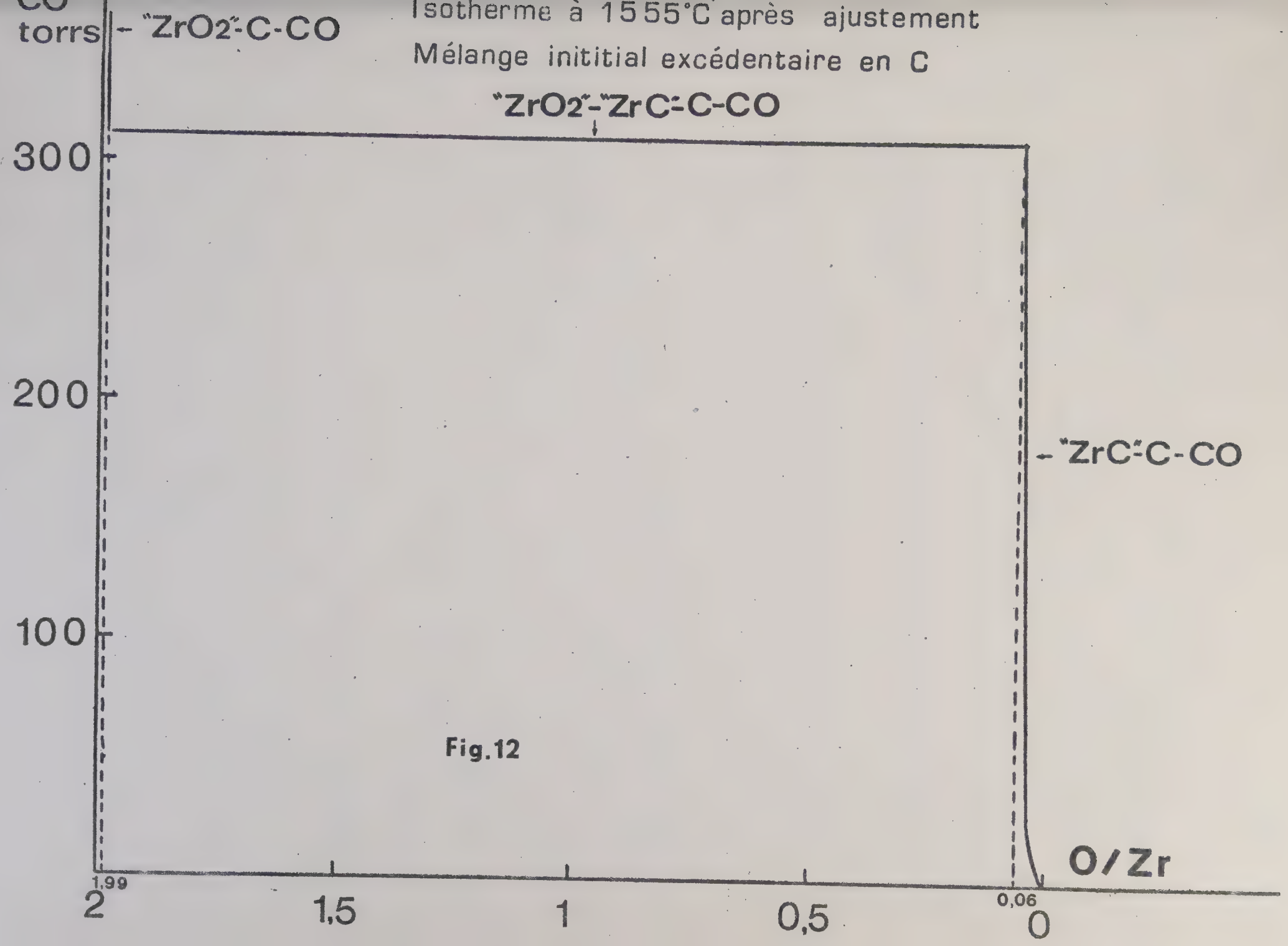

Isotherme à 1555°C après ajustement
Mélange initial excédentaire en C
"ZrO2"-"ZrC"-C-CO
"ZrO2"-C-CO
"ZrC"-C-CO
torrs
300
200
100
O/Zr
1,99
2
1,5
1
0,5
0,06
0

Fig.12

solubilité de l'oxygène dans la phase "ZrC" passe de $0,0 < O/Zr < 0,013$ à $0,040 < O/Zr < 0,065$ lorsque la pression de CO croît depuis quelques millimètres de Hg jusqu'à celle où apparaît la phase "ZrO_2". Nous présentons, figure 12, la courbe isotherme obtenue à 1555°C pour les mélanges ZrO_2 + n C excédentaires en C, après correction de O/Zr aux limites de phase.

Influence de la température sur la solubilité de l'oxygène dans "ZrC".

Nous avons utilisé le protocole de travail précédemment décrit, pour étudier la solubilité de l'oxygène dans "ZrC" aux températures de 1465 et 1655°C. Comme le montre la figure 13, la teneur en oxygène de l'oxycarbure aux limites de phases augmente avec la température. Notons toutefois que dans le domaine bivariant ["ZrC" - C - CO], pour un p_{CO} donné le rapport O/Zr est sensiblement le même quelle que soit la température. Pour l'isotherme à 1655°C, nous n'avons pas obtenu de valeurs pour le rapport O/Zr dans le domaine monovariant ["ZrO_2" - "ZrC" - C - CO], la pression d'oxyde de carbone à imposer pour former la zircone devenant trop importante (p_{CO} supérieure à l'atmosphère).

2 - Etude à 1555°C de mélanges déficitaires en carbone.

Nous avons précédemment tenté une détermination de la teneur en oxygène du carbure de zirconium. Du point de vue théorique, il devient possible, en utilisant des mélanges ZrO_2 + n C telsque le carbone soit déficitaire par rapport aux quantités stoechiométriques conduisant à ZrC, de connaître la teneur en carbone du carbure. Il suffit pour

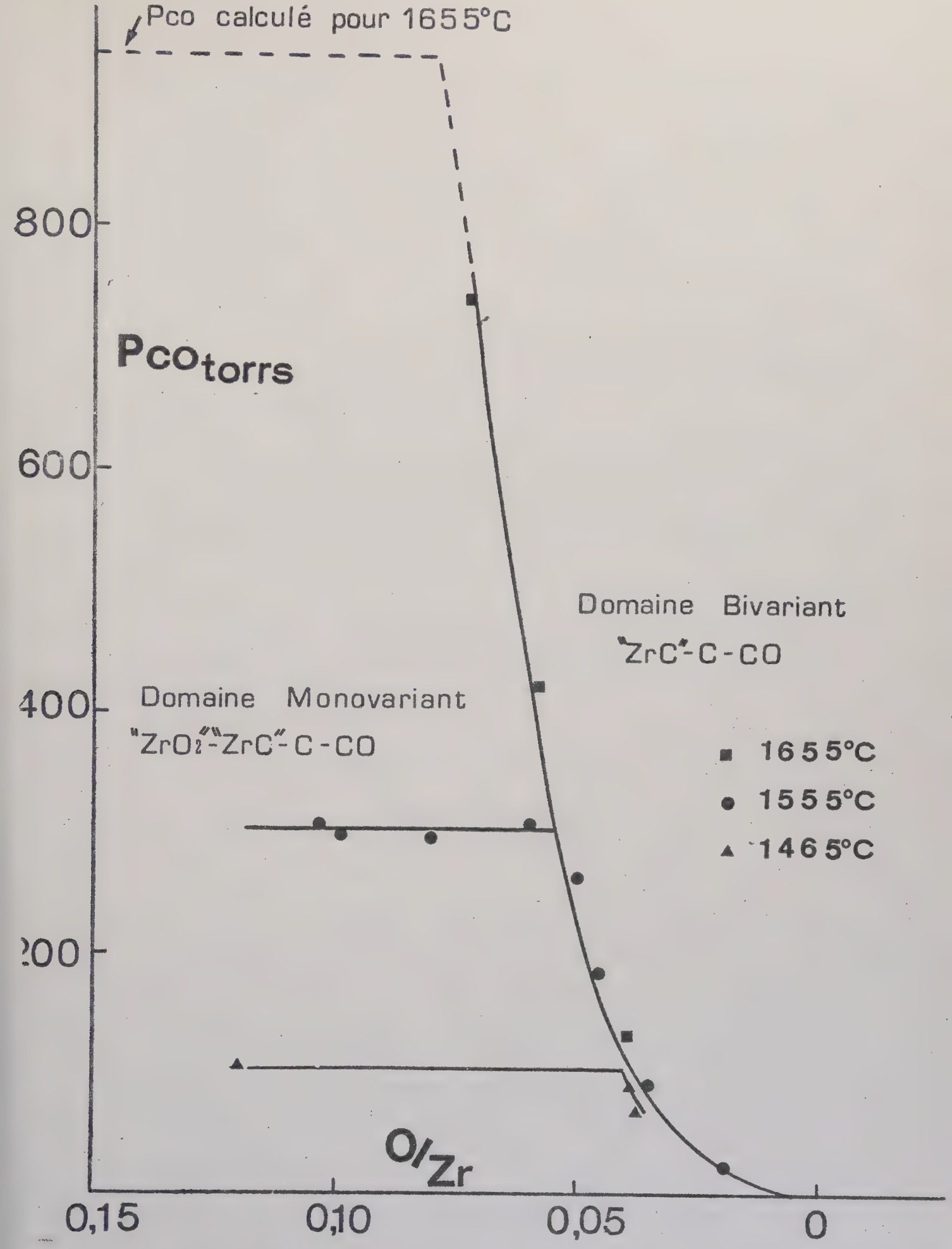


Fig 13. Influence de la température sur la solubilité de O dans ZrC

cela, de combiner 2 à 2, et pour des mélanges variés, les valeurs des rapports O/Zr et C/Zr obtenus aux limites de phases quand on passe du domaine monovariant ["ZrO_2" - "ZrC" - C - CO] au domaine bivariant ["ZrO_2" - "ZrC" - CO] . En fait, nous n'avons jamais observé dans la courbe isotherme $p_{CO} = f\ (O/Zr)$ la "cassure" devant traduire la disparition de la phase carbone, le plateau monovariant semblant se prolonger bien au-delà de la valeur théorique de O/Zr correspondant à la consommation totale du graphite libre (fig. 14).

Nous pensons que ce phénomène est lié à la réaction de Boudouard, réaction qui devient possible à cause de la présence dans le four d'une grande quantité de graphite : creuset, résistor, écrans.

Le transfert de carbone des parties chaudes du résistor vers l'échantillon, se ferait par l'intermédiaire de la phase gazeuse selon le schéma :

$$\text{"}ZrO_2\text{"} + 4\ CO \rightarrow \text{"}ZrC\text{"} + 3\ CO_2$$

$$3\ CO_2 + 3\ C^* \rightarrow 6\ CO$$

soit au total : $\text{"}ZrO_2\text{"} + 3\ C^* \rightarrow \text{"}ZrC\text{"} + 2\ CO$

Nous avons donc décidé, pour connaître les valeurs des rapports O/Zr et C/Zr dans le domaine ["ZrO_2" - "ZrC" - CO] au voisinage du plateau monovariant, de procéder à l'analyse chimique d'échantillons préparés dans les conditions expérimentales précédentes puis trempés, après nous être assuré que nos spécimens étaient bien exempts de carbone libre et que le

---

* Il s'agit du carbone du creuset ou de l'élément chauffant

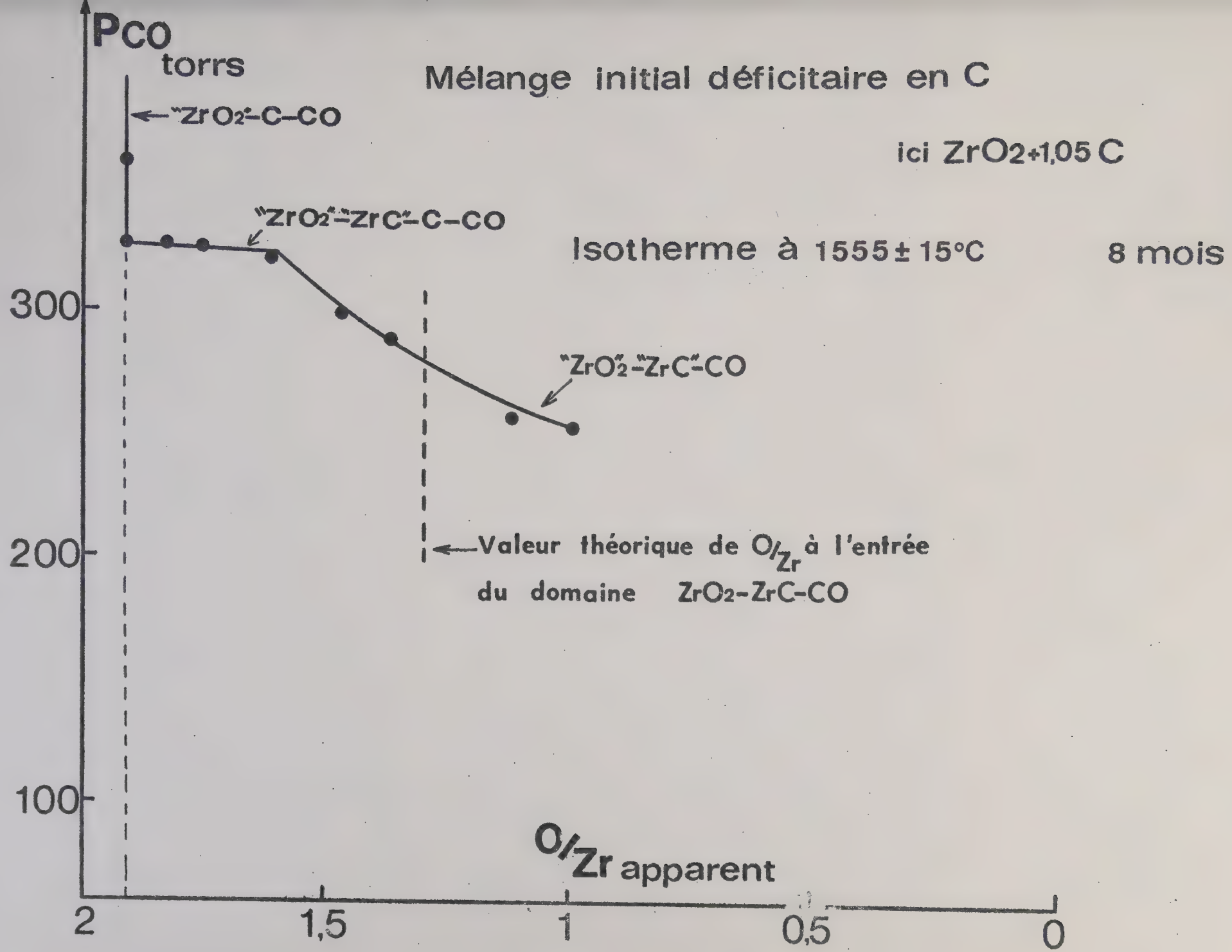

Pco
torrs
Mélange initial déficitaire en C
"ZrO2"-C-CO
ici ZrO2+1,05 C
"ZrO2"-"ZrC"-C-CO
Isotherme à 1555 ± 15°C
8 mois
300
"ZrO2"-"ZrC"-CO
200
Valeur théorique de O/Zr à l'entrée
du domaine ZrO2-ZrC-CO
100
O/Zr apparent
2
1,5
1
0,5
0

Fig 14.

carbure avait un paramètre cristallin identique au carbure en équilibre sur le plateau monovariant. Nous présentons, dans le tableau 10 ci-dessous, les valeurs C/Zr et O/Zr, mesurées après trempe de quelques échantillons dont la composition se situe à la limite du domaine bivariant ["ZrC" - "ZrO_2" - CO]

Tableau 10

n° essai	mélange initial	P_{CO} torrs	phases en présence*	a"ZrC" ± 0,001Å	anal. chim. C/Zr	anal. chim. O/Zr	α	β	y
6	ZrO_2+2,63C	263	"ZrC"+"ZrO_2"	4,688	0,83	$0,09_6$	$0,01_8$	$0,98_2$	$0,84_5$
36	ZrO_2+1,13C	106	"ZrC","ZrO_2"	4,688	$0,35_9$	$1,16_5$	$0,57_5$	$0,42_5$	$0,84_4$
35	ZrO_2+0,98C	296	"ZrC","ZrO_2"	4,689	$0,30_3$	$1,29_1$	$0,63_8$	$0,36_2$	$0,83_7$
34	ZrC+0,5ZrO_2	314	"ZrC","ZrO_2"	$4,688_6$	0,76	$0,18_8$	0,07	0,93	$0,81_7$
69	ZrO_2+2,02C	300	"ZrC","ZrO_2"	$4,688_3$	$0,68_6$	0,41	$0,18_1$	$0,81_9$	$0,83_8$
14	ZrO_2+2,59C	152	"ZrC","ZrO_2	4,688	$0,82_5$	0.11	$0,02_6$	$0,97_4$	$0,84_7$

*indexées aux rayons X à froid

A la sortie du plateau monovariant, l'indice en oxygène de ZrC étant 0,06, dans le domaine bivariant ["ZrC" - "ZrO_2"- CO] l'équation de réaction peut s'écrire pour l'isotherme 6 par exemple :

$$ZrO_2 + 2{,}63\ C \rightarrow \alpha\ ZrO_{1,99} + \beta\ ZrC_yO_{0,06} + \gamma\ CO$$

Si α et β désignent respectivement le nombre de moles de "zircone" et d'oxycarbure, il vient pour une mole de zirconium

présente :

$$\alpha + \beta = 1$$

$$1{,}99\ \alpha + 0{,}06\ \beta = (O/Zr) = 0{,}09_6 \rightarrow 1{,}99\ \alpha + 0{,}06\ (1-\alpha) = 0{,}09_6$$

$$\beta\ y = C/Zr = 0{,}83 \qquad 1{,}93\ \alpha = 0{,}03_6$$

$$\alpha = 0{,}01_8 \quad \beta = 0{,}98_2$$

$$\text{d'où} \quad y = \frac{0{,}83}{0{,}98_2} = 0{,}84_5$$

Un calcul identique pour les autres isothermes donne pour y une valeur moyenne $\bar{y} = 0{,}83_5 \pm 0{,}02$.

A 1555°C, nous proposons donc pour la carboréduction de la zircone, l'équation de réaction

$$ZrO_{1,99} + 2{,}76_5 C \rightarrow ZrC_{0,83_5}O_{0,06} + 1{,}93\ CO$$

3 - Autres courbes isothermes.

Nous présentons sur la figure 15, un réseau de courbes isothermes tracées à différentes températures. La plupart d'entre-elles n'ont pas été poursuivies, les échantillons ayant été trempés pour analyse en cours d'expérience. Ces isothermes inachevées présentent néanmoins l'intérêt particulier de fournir les pressions d'équilibre relatives au plateau monovariant, et cela pour plusieurs températures.

Nous avons recalculé à partir des valeurs moyennes des p_{CO} d'équilibre pris dans le domaine $\left[\text{"ZrC"} - \text{"}ZrO_2\text{"} - C - CO\right]$, la fonction $\log p_{CO} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Nous présentons nos résultats dans le tableau 11 ci- après.

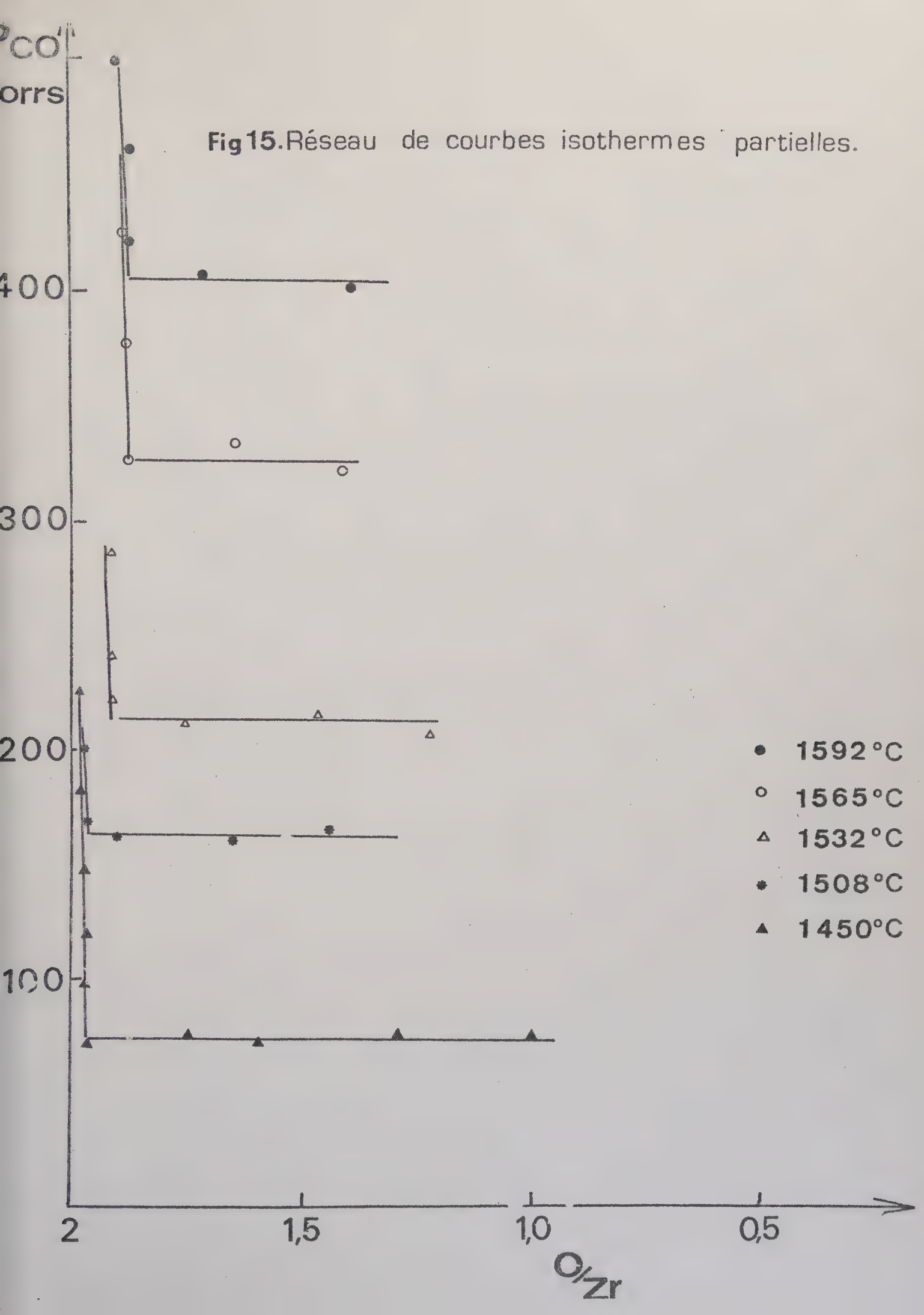


Fig 15. Réseau de courbes isothermes partielles.

Tableau 11

Temp.°C	Temp.θ°K	$\frac{10^{-4}}{T} K^{-1}$	P_{CO} torrs	$\log_{10} P_{CO}$
1450	1723	$5,80_4$	74	1,87
1508	1781	$5,61_5$	161	$2,20_6$
1520	1793	$5,57_7$	172	$2,23_5$
1532	1805	$5,54_0$	212	$2,32_6$
1565	1838	$5,44_1$	325	$2,51_2$
1592	1865	$5,36_2$	404	$2,60_6$

On peut voir sur la figure 16 que les points obtenus (signe +) sont nettement moins dispersés que ceux précédemment déterminés (ronds o et ●) par la méthode exposée au chapitre III - A. D'autre part, au-dessus de 1723°K ($\frac{10^4}{T} \approx 5,8$), les valeurs obtenues à partir des courbes isothermes se situent parfaitement dans le domaine de pression déterminé par la méthode dynamique (chapitre III - A); par contre, en-dessous de 1723°K il existe un décalage important. Nous voyons dans ce phénomène la part prise par le dégazage de la zircone. Si à température T > 1723°K, la pression due uniquement au dégazage est négligeable par rapport au P_{CO} (car les P_{CO} sont eux-mêmes élevés), en dessous de 1723°K, où les pressions d'équilibre sont de l'ordre de quelques dizaines de mm Hg, la contribution en pression due uniquement au dégazage seul (gaz autre que CO bien

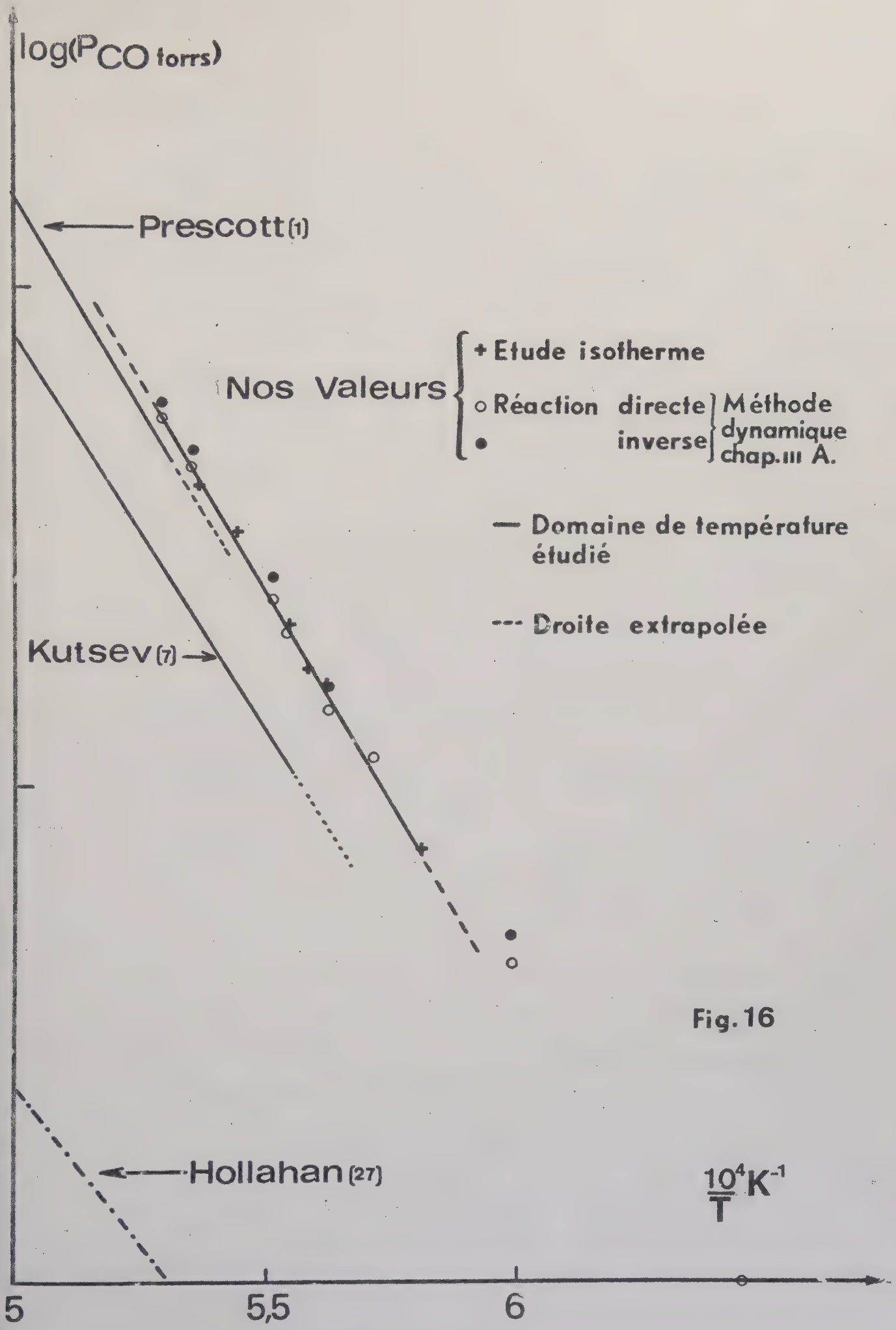

log(P CO torrs)
Prescott (1)
Nos Valeurs
+ Etude isotherme
o Réaction directe
inverse
Méthode dynamique chap. III A.
— Domaine de température étudié
--- Droite extrapolée
Kutsev (7)
Hollahan (27)
10⁴/T K⁻¹
5
5,5
6

Fig. 16

sûr) n'est plus négligeable. L'incertitude sur les pressions déterminées à températures relativement peu élevées, T < 1723°K, devient donc plus importante. Pour toutes ces raisons, nous adopterons définitivement pour la fonction $\log P_{CO} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, la droite calculée à partir des véritables pressions d'équilibre, c'est-à-dire celles prises sur le plateau monovariant déterminé à partir des courbes isothermes. La méthode des moindres carrés, nous conduit à attribuer à cette droite l'équation :

$$\log_{10} \underset{\text{torrs}}{P_{CO}} = -\frac{1,71 \pm 0,01}{T} \cdot 10^4 + 11,80 \pm 0,05$$

$$1723 < T\,K < 1898$$

Si nous comparons ce résultat à ceux de :

- Prescott : $\log \underset{\text{torrs}}{P_{CO}} = -\frac{1,658.10^4}{T} + 11,47$
- Kutsev : $\log \underset{\text{torrs}}{P_{CO}} = -\frac{1,57.10^4}{T} + 10,75$
- Hollahan : $\log \underset{\text{torrs}}{P_{CO}} = -\frac{1,61.10^4}{T} + 9,43$

nous constatons que si les valeurs des pentes sont voisines, il existe néanmoins un décalage de position pouvant être attribué à l'existence d'une différence systématique dans l'appréciation de la température (figure 16).

Par rapport à Kutsev, l'écart serait alors de 50 à 75°C, ce qui est nettement plus grand que l'incertitude maximale que nous pensons pouvoir garantir sur les valeurs

de T que nous indiquons.

C - Etude cristallographique

1 - Rayons X sur échantillons trempés.

Nous avons trempé depuis différentes températures, plusieurs échantillons dont les compositions se situent aussi bien dans le domaine monovariant ["ZrO_2" - "ZrC" - C - CO] que dans les domaines bivariants ["ZrC" - C - CO] et ["ZrC" - "ZrO_2" - CO]. Dans tous les cas, les seules phases indexées aux rayons X à froid étaient α"ZrO_2", "ZrC" et C. Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à la variation du paramètre cristallin de"ZrC"avec la pression d'oxyde de carbone, étude qui a été effectuée à 1555°C.

1-a) Variation du paramètre cristallin de "ZrC" en fonction de la pression d'oxyde de carbone dans le domaine bivariant ["ZrC" - C - CO].

Nous présentons dans le tableau 12, l'évolution en fonction du p_{CO} d'équilibre du paramètre de la phase oxycarbure de zirconium préparée par oxydation de ZrC par le CO, puis trempée sous différents p_{CO} d'équilibre à chaud. L'étude ayant été faite avec une anticathode de Cu, nous déterminons les paramètres en prenant, comme longueurs d'onde, les valeurs $\lambda K\alpha_1 = 1,54050$ et $\lambda K\alpha_2 = 1,54433$.
Comme il était intéressant de savoir s'il était possible d'obtenir le même type d'oxycarbure en utilisant des modes de préparation différents, nous y avons fait figurer d'une part les paramètres des oxycarbures que nous avions préparés

à la même température en partant de mélanges ZrO_2 + n C, le carbone étant excédentaire, l'échantillon étant trempé sous le p_{CO} d'équilibre, soit en fin de plateau monovariant, soit dans le deuxième bivariant, et d'autre part d'oxycarbures obtenus à partir de mélanges ZrO_2 + ZrC, qui étaient chauffés dans une enceinte close préalablement vidée, la composition initiale étant choisie suffisamment pauvre en zircone pour qu'il ne reste plus de ZrO_2 libre lorsque l'équilibre est atteint. La composition de départ ZrC + 0,1 ZrO_2 s'est montrée convenir; il se dégage du CO et la pression devient stationnaire au bout d'un mois à un mois et demi. Après trempe, l'analyse aux rayons X ne révèle plus que la phase oxycarbure. Sur les figures 17 et 18 nous voyons respectivement la variation du paramètre cristallin de la phase oxycarbure, d'une part avec le p_{CO} d'équilibre, d'autre part avec la teneur en oxygène. Le paramètre diminue quand la teneur en oxygène augmente. Au voisinage de la composition limite, on observe une brutale diminution du paramètre qui remonte ensuite pour se stabiliser dans le domaine monovariant.

Il ressort de cette étude qu'en présence de carbone libre, la solubilité de l'oxygène dans "ZrC" augmente avec la pression d'oxyde de carbone, la dissolution de l'oxygène s'accompagnant d'une diminution du paramètre cristallin. Cette observation est faite aussi bien en oxydant le carbure par le CO, ou par la zircone, jusqu'au plateau monovariant, qu'en réduisant un mélange ZrO_2 + n C, le C étant excédentaire, du domaine monovariant au domaine bivariant.

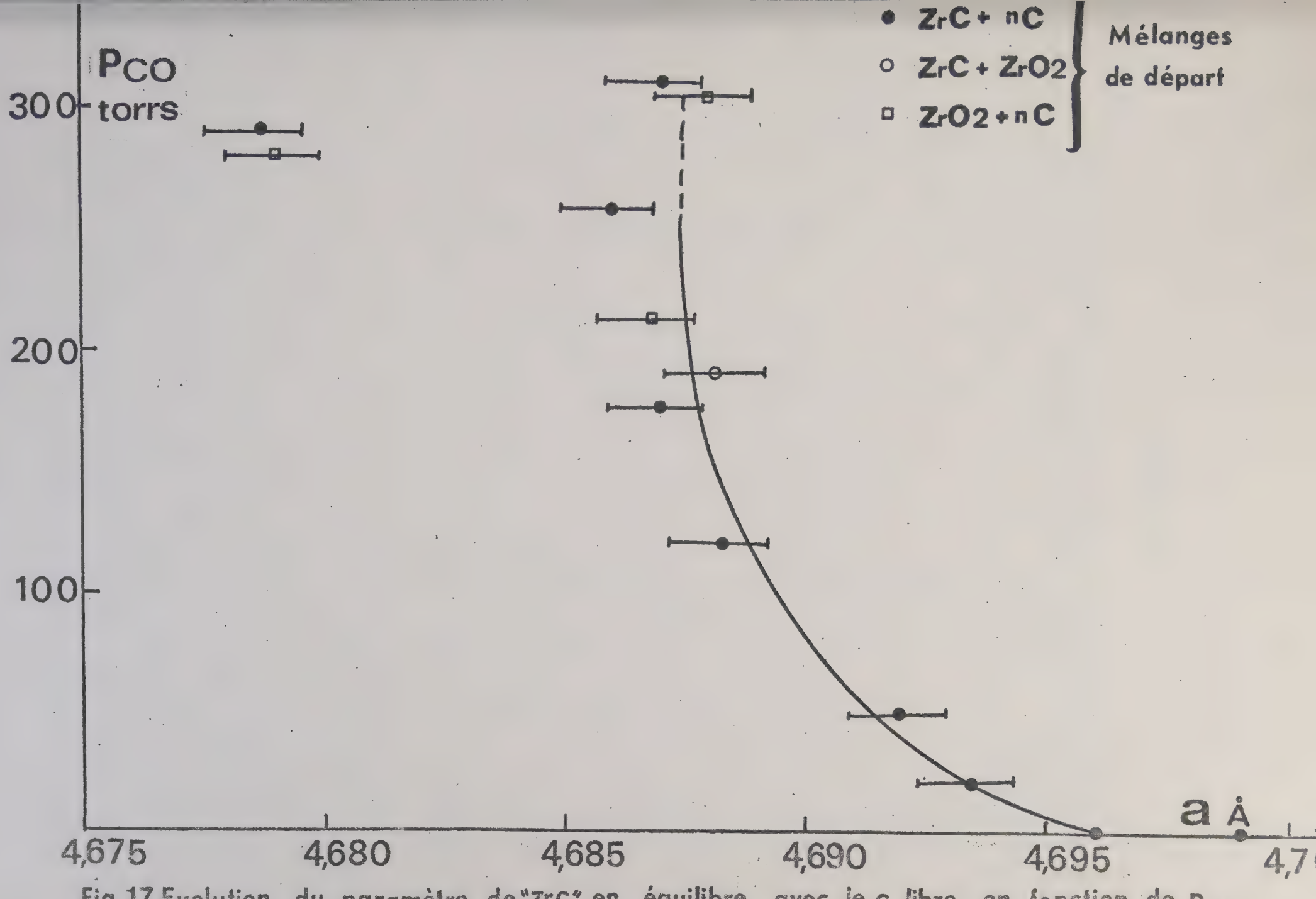


Fig 17. Evolution du paramètre de "ZrC" en équilibre avec le C libre, en fonction de P_{CO}.

Tableau 12

P_{CO} d'équil. Torrs	Composition du mélange initial	Phases visibles aux rayons X	Paramètre de la phase oxycarbure trempée ± 0,001 Å
vide 10^{-4}	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	4,699
vide 10^{-1}	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	4,696
21	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	$4,693_5$
48	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	$4,691_7$
122	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	$4,688_3$
177	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	4,687
191	ZrC + 0,1 ZrO_2	"ZrC"	$4,688_3$
212	ZrO_2 + 5 C	"ZrC" + C	$4,686_8$
259	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	4,686
289	ZrC + 1 C	"ZrC" + C	4,678
?	ZrO_2 + 7,5 C	"ZrC" ; C traces de ZrO_2	4,679
310	ZrC + 2 C	"ZrC"; ZrO_2; C	4,687
304	ZrO_2 + 5 C	"ZrC"; ZrO_2; C	$4,688_3$

Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux des autres auteurs, car leurs conditions opératoires sont très différentes des nôtres. Ainsi Alyamovskii (30) a obtenu des oxycarbures de compositions variées en opérant à 1700°C et sous un $P_{CO} \approx 10^{-6}$ mm Hg. Dans ses échantillons trempés, le carbone libre était toujours absent. Pour un indice en oxygène O/Zr variant de 0,13 à 0,35 le paramètre cristallin de ses échantillons d'oxycarbure varie de 4,682 à 4,620 Å .

Dans nos conditions opératoires, pour un indice en oxygène

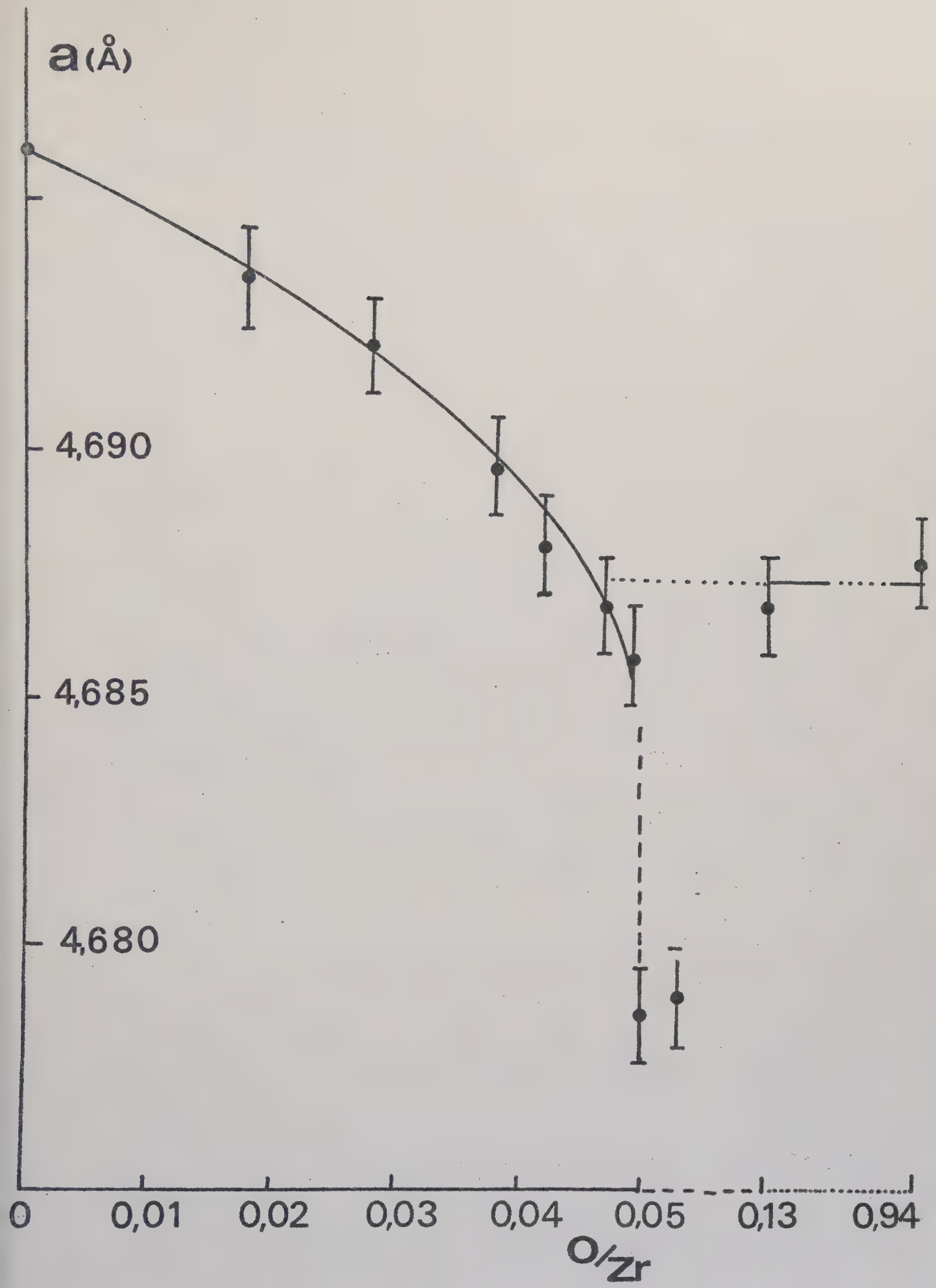


Fig 18. Variation du paramètre de "ZrC" en équilibre avec c et c_0, en fonction de la teneur en oxygène.

O/Zr variant de $0,01_3$ à $0,06_5$ le paramètre cristallin de l'oxycarbure diminue de 4,696 à 4,688 Å .

Sarkar (6) a étudié la solubilité de l'oxygène dans "ZrC" à 1800°C et sous des p_{CO} compris entre 100 et 700 Torrs. La pression de l'équilibre monovariant étant à cette température d'environ 3 atmosphères de CO, seule une partie du domaine bivariant a donc été étudiée. Pour l'oxydation de ZrC par l'oxyde de carbone, nos observations et nos conclusions sont identiques aux siennes : diminution du paramètre cristallin de l'oxycarbure avec un p_{CO} croissant. Par contre, pour des mélanges de composition initiale ZrO_2 + n C, Sarkar observe dans le domaine bivariant une augmentation du paramètre cristallin lorsque le p_{CO} croît. Sur ce dernier point il y a donc contradiction avec nos résultats. Pour tenter de trouver une explication à cette divergence, nous formulerons les deux remarques suivantes :

1°/ Les produits obtenus par Sarkar ont été trempés, l'équilibre n'étant pas atteint, la durée de chauffage (2 à 24 heures) étant insuffisante.

2°/ Les mélanges ZrO_2 + n C utilisés par Sarkar (6) sont, à notre avis, à peine dans les proportions stoechiométriques en C, voire même légèrement excédentaires en ZrO_2. L'analyse aux rayons X de ses échantillons semble d'ailleurs confirmer cette présomption puisqu'elle révèle les phases ZrC_yO_z , ZrO_2 et C bien que les p_{CO} au moment de la trempe étaient nettement inférieurs au p_{CO} de l'équilibre monovariant.

Si les échantillons ZrO_2 + n C étudiés par Sarkar

contenaient effectivement de la zircone excédentaire au départ au lieu de carbone, il n'est pas surprenant que la solubilité trouvée pour l'oxygène dans le carbure soit plus importante que celle que nous observons en présence de carbone libre seul.

1-b) Variation du paramètre cristallin de "ZrC" en fonction de la pression d'oxyde de carbone dans le domaine bivariant ["ZrC" - "ZrO_2" - CO].

Nous avons vu précédemment (chap. III, B-2) que dans ce domaine nous n'avons jamais pu obtenir de pressions d'oxyde de carbone stationnaires, la réduction de la zircone par le CO provoquant des remontées de pression jusqu'au voisinage du plateau monovariant. Aussi nous avons choisi un autre critère d'équilibre : la vérification qu'au cours du temps, il n'y avait pas d'évolution ultérieure du paramètre cristallin de l'oxycarbure. On peut voir (tableau 13) que contrairement à ce qui a été observé pour "ZrC" en présence de C libre, lorsque l'oxycarbure de zirconium coexiste avec la "zircone" seule, un abaissement de la pression d'oxyde de carbone provoque une diminution du paramètre cristallin (fig. 19).

Toutes les observations structurales précédentes ayant été faites sur des échantillons trempés, les hypothèses et les interprétations avancées n'ont de valeur que si les phases observées à la température ambiante existent réellement à haute température et que si les variations de paramètre observées se font dans le même sens dans les deux cas. Aussi nous avons pensé qu'une étude directe aux rayons X à haute température s'imposait.

Tableau 13

Charge initiale	Protocole de préparation	P_{CO} (torr) avant trempe	a ± 0,001Å
ZrC + 0,5 ZrO_2	réduction	313	$4,688_5$
ZrO_2 + 2,63 C	réduit sous vide puis "oxydé" par CO	263	4,688
ZrC + 0,5 ZrO_2	réduction	238	4,688
ZrO_2 + 0,98 C	réduction	228	$4,688_3$
ZrO_2 + 2,59 C	réduction	152	4,688
ZrO_2 + 1,49 C	réduction	150	4,687
ZrO_2 + 1,13 C	réduction	106	4,687
ZrO_2 + 2,63 C	réduit sous vide puis "oxydé"par CO	19	4,687
ZrO_2 + 1,49 C	réduit sous vide puis "oxydé"par CO	15	4,687
ZrC + 0,2 ZrO_2	vide entretenu	$\approx 10^{-5}$	4,687
ZrO_2 + 0,50 C	vide entretenu	$\approx 10^{-5}$	4,679
ZrO_2 + 1,13 C	vide entretenu	$\approx 10^{-5}$	$4,678_4$

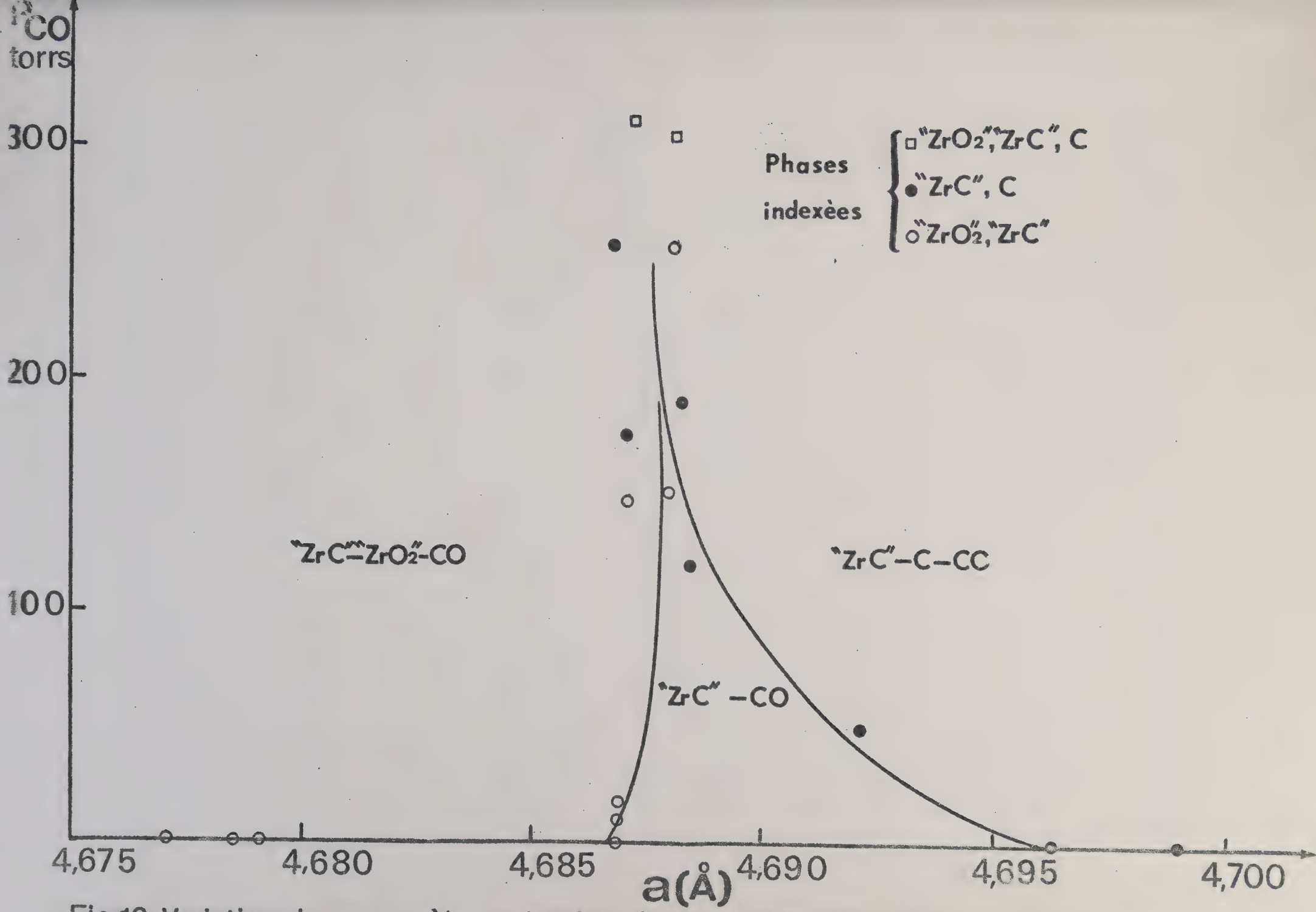


Fig 19. Variation du paramètre cristallin de "zrc"en fonction de la pression de co

2 - Etude aux rayons X à haute température dans les conditions d'équilibre thermodynamique puis sous vide.

Nous présentons le travail effectué dans un four pour rayons X mis au point au laboratoire (29) et dans lequel plusieurs études ont déjà été faites (32), (33),(34) et (35). Nous nous sommes proposé d'une part, de nous assurer que les phases résultant de la carboréduction de la zircone et en équilibre à haute température, sont bien les mêmes que celles observées antérieurement par analyse aux rayons X sur des échantillons trempés; d'autre part de suivre, en fonction de la température et de la pression d'oxyde de carbone, les variations à chaud des paramètres cristallins de ces phases.

Nous avons d'abord étudié la phase zircone entre 850°C et 2200°C, puis l'oxycarbure de zirconium entre 1000 et 2100°C.

Le dispositif expérimental ainsi que les conditions d'examen aux rayons X ont été amplement décrits antérieurement (29).

2 - a . Etude de la zircone

a) Zircone seule.

La pastille de zircone recuite dans l'air plusieurs heures à 1000°C, refroidie, est placée dans un creuset en iridium, puis introduite dans le four pour rayons X. La dilatation de la zircone est étudiée dans ces conditions jusqu'à 1890°C. Au delà de cette température, et jusqu'à 2200°C, l'échantillon est mis dans une nacelle de graphite, mais isolé

de celle-ci par une feuille de tungstène.

Jusqu'à 1890°C, les échantillons de "ZrO_2" ont été maintenus dans un vide de 10^{-3} torr; au-delà une très importante vaporisation de l'oxyde rendant les mesures aléatoires, nous avons dû opérer en présence d'hélium (80 torrs environ).

Nous présentons sur la figure 20 les valeurs des paramètres cristallins de la zircone monoclinique entre 850° et 1180°C obtenues par application d'un programme mis au point par Taupin (36) sur le calculateur UNIVAC 1108 du Centre d'Orsay. Dans le domaine de température considéré, ces valeurs sont en bon accord avec celles de Patil et al. (37).

Nous observons à 1196°C, la transformation allotropique :

α "ZrO_2" monoclinique $\longrightarrow$ β "ZrO_2" quadratique

valeur qui est en excellent accord avec celle de C.T. Lynch et al. (38) : 1193°C, température déduite d'observations structurales sur des échantillons trempés. Notons toutefois que Vest et al. (39), à partir d'une étude de conductibilité de la zircone pure, trouvent une température légèrement inférieure soit : 1180°C.

Les variations des paramètres cristallins de la zircone quadratique en fonction de la température sont représentées figure 21, les paramètres ayant été calculés à l'aide de la méthode préconisée par Pério (40). Sur le même graphe, nous faisons aussi figurer les valeurs de Lang (41), Patil

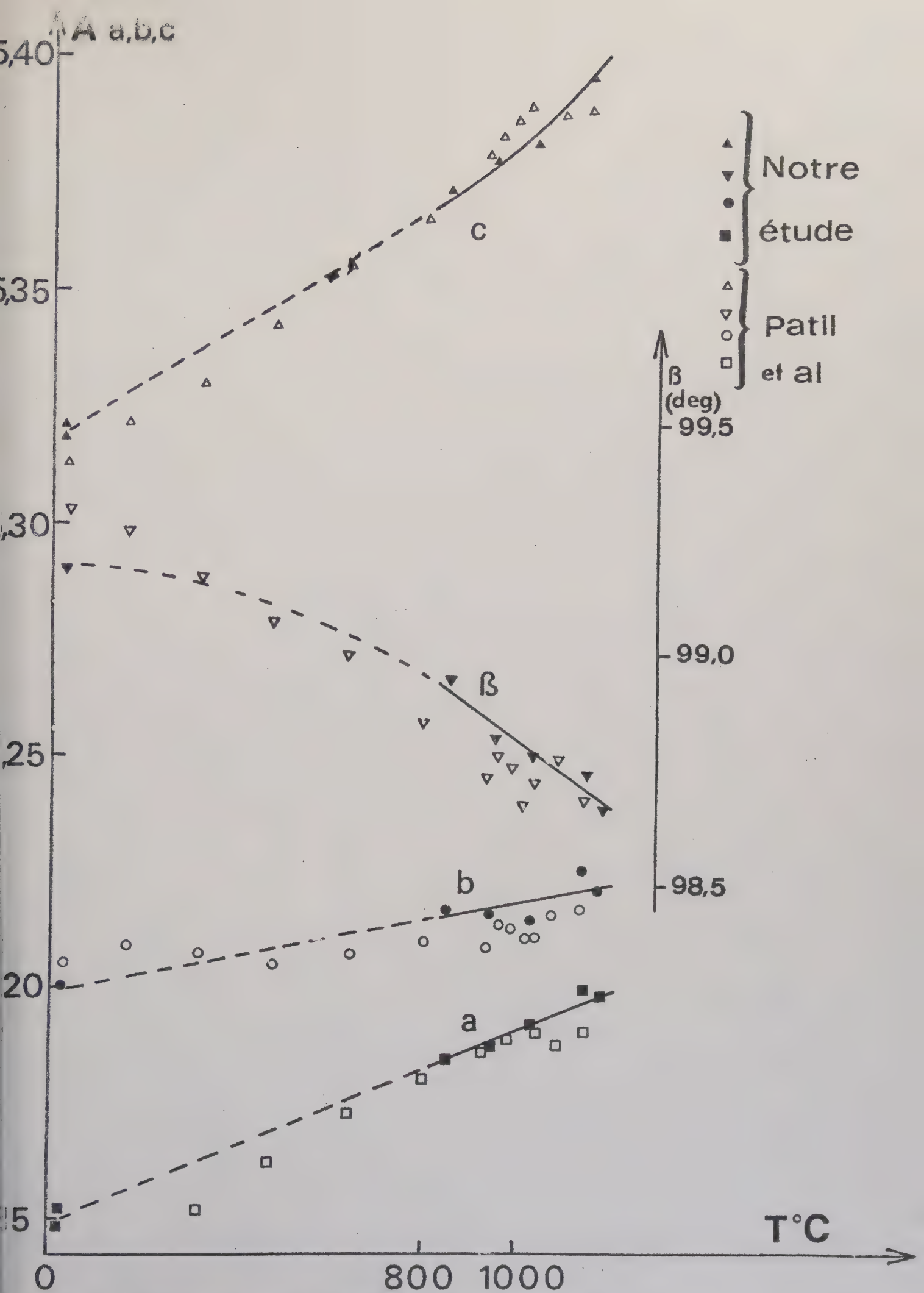


Fig 20. Variations des paramètres de la zircone monoclinique avec T

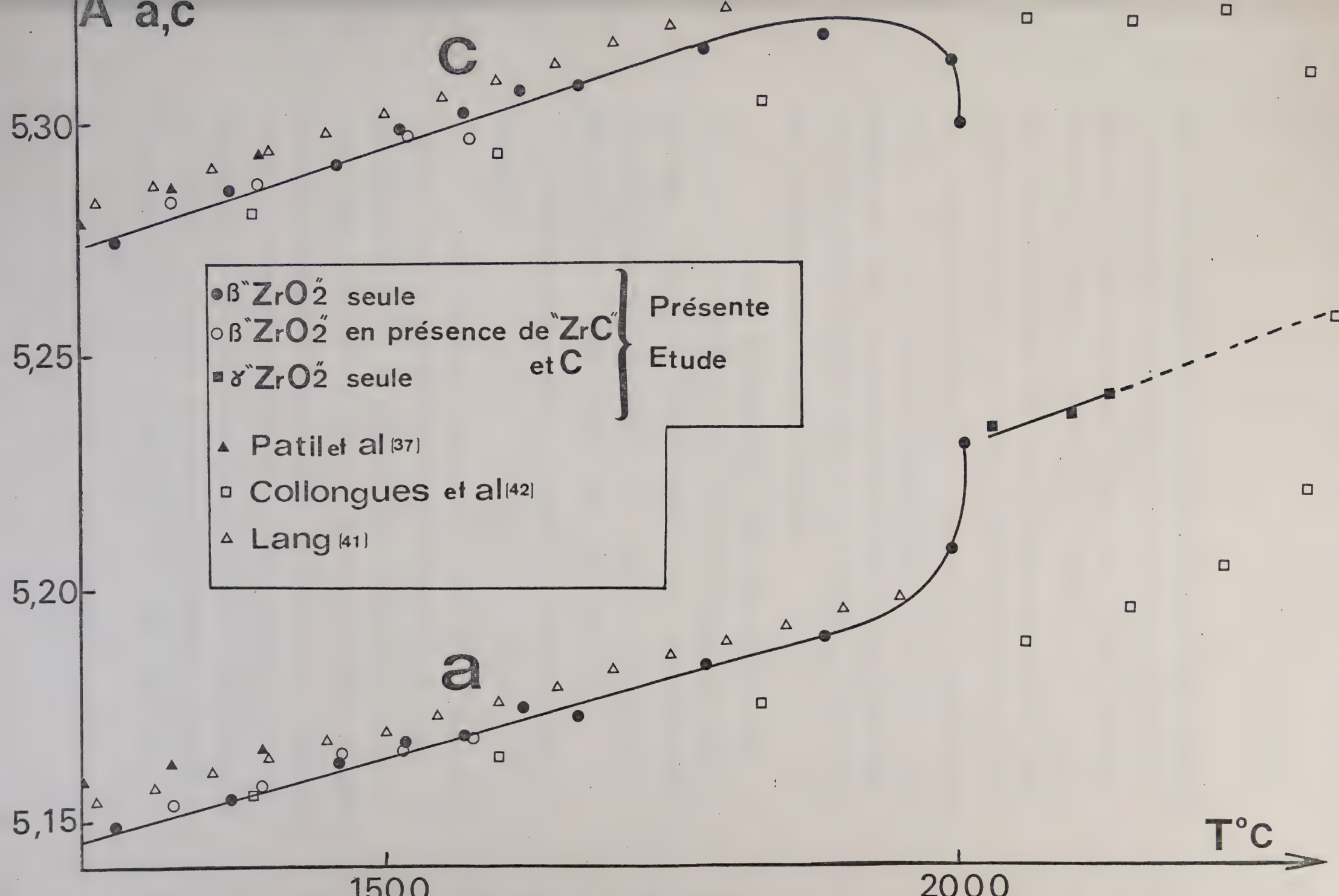


Fig 21. Variations en fonction de la température, des paramètres cristallins de la "zircone"

et al (37), Collongues et al. (42). Dès 1980°C nous observons la convergence des paramètres a et c de cette "zircone" β annoncant la transformation β "ZrO_2" ⟶ γ "ZrO_2" que nous avons vu se produire au voisinage de 2000°C (2035° ± 50°C), soit environ 300°C plus bas que la plupart des valeurs généralement admises (42, 43, 44, 45). Cet important abaissement de la température de la transformation β → γ pourrait être dû,ainsi que le suggère le diagramme Zr-O (figure 3), à une augmentation de la sous-stoechiométrie du β "ZrO_2" identifié à la surface de l'échantillon, cela en raison du carbone présent en grande quantité dans le four.

Il n'y a d'ailleurs pas lieu d'être surpris que l'oxyde observé à 2000°C ait un indice d'oxygène nettement inférieur à 2 puisque c'est un résultat que nous avons antérieurement mis en évidence dès 1555° pour le β "ZrO_2" en équilibre avec C, "ZrC" et CO (chap. III - B 1 a.).

β) Zircone en présence de graphite et d'oxycarbure de zirconium.

Etant donné la lenteur de la carboreduction de la "zircone", nous utilisons des échantillons (ZrO_2 + 0,5 C) préalablement réduits où sont présentes à froid les trois phases "ZrO_2" - "ZrC" - C. Ces pastilles sont ensuite chauffées sous un p_{CO} approximativement égal à la pression de l'équilibre monovariant pour la température de travail choisie. Une fois vérifié qu'il n'y a pas d'évolution ultérieure de la pression de CO pendant 24 heures, les valeurs des paramètres des phases solides sont calculées, l'équilibre étant considéré comme

atteint. Nous avons ainsi pu observer, qu'à toute température, les paramètres de la "zircone" en équilibre sur le plateau monovariant, sont sensiblement les mêmes que ceux de la "zircone" identifiée seule sous vide (figure 21). Cependant, il semble bien que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se fasse à une température inférieure à celle que nous avions observée précédemment. En ce qui concerne la zircone, seule la variété α "ZrO_2" est visible à froid, après trempe depuis 1580°C, d'un échantillon à la surface duquel coexistaient les trois phases solides : β "ZrO_2" - "ZrC" et C. L'échantillon précédent subissant alors un recuit, la transformation α "ZrO_2" $\longrightarrow$ β "ZrO_2" est observée dès 1080°C en présence de carbone libre et de "carbure" au lieu de 1196°C en leur absence. Nous voyons dans cette anomalie une indication confirmant notre précédent travail (chapitre III - B 1 a.) selon lequel, la zircone β du plateau monovariant serait sous-stoechiométrique.

2 - b. Etude de l'oxycarbure de zirconium

La dilatation de l'oxycarbure a été étudiée dans différentes conditions :

- dans un vide de 10^{-3} torr et en présence de graphite seulement ;

- sous la pression de l'équilibre monovariant (β "ZrO_2" - "ZrC" - C - CO) ;

- dans un vide de 10^{-3} torr et en présence de "ZrO_2" α ou β seulement ;

α) "ZrC" en présence, seulement, de carbone libre et dans un vide de 10^{-3} torr.

Un mélange (ZrO_2 + 4 C), largement excédentaire en C, est chauffé à 1770°C dans un vide entretenu. Très vite l'oxyde disparaît, les seules phases solides identifiées aux rayons X étant alors le graphite et le "ZrC". Nous avons reporté sur la figure 22 les valeurs du paramètre de ce "ZrC" recuit sous vide entre 1000°C et 2200°C (O) , ainsi que la courbe d'expansion obtenue entre 1000°C et 1560°C pour un carbure Alfa (□) auquel nous avions préalablement ajouté un peu de graphite. On constatera sur la figure 22 que les paramètres de ces deux variétés de "carbure" de zirconium sont les mêmes, à 10^{-3} Å près. La figure 22 montre que la courbe de dilatation a = f (T) relative au "ZrC" préparé à 1770°C et recuit ensuite jusqu'à 2200°C n'est pas rigoureusement linéaire, sa pente augmentant légèrement avec la température. Nous voyons dans ce comportement, la conséquence d'une variation avec T de l'indice de carbone de "ZrC", lequel, trempé depuis 2085°C, possédait à froid un paramètre de 4,701 Å.

β) "ZrC" du plateau monovariant.

Le protocole de travail est le même que celui indiqué précédemment à propos de l'étude de la zircone (chap.III - C 2 a β) Le paramètre de "ZrC" en équilibre avec "ZrO_2" et C est mesuré entre 1200°C et 1560°C, températures entre lesquelles la pression de CO varie de 2 à 315 torrs et est donc facilement mesurable. On peut voir sur la figure 22 qu'à toute température le paramètre de "ZrC", coexistant avec seulement du carbone (O), est supérieur d'environ 10.10^{-3} Å au paramètre (■) du "ZrC" présent sur le plateau monovariant. Nous attribuons cette

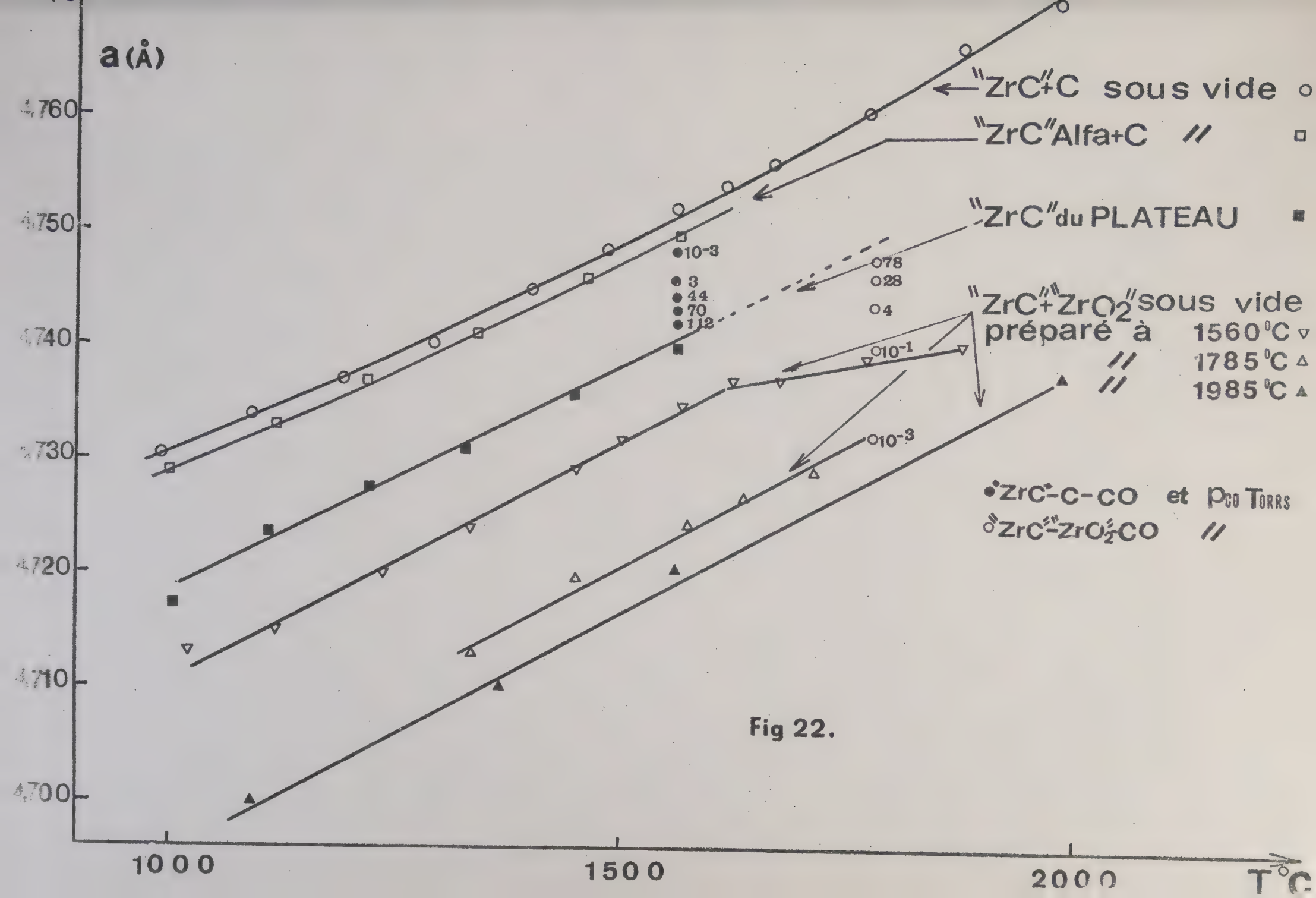

a (Å)
4,760
4,750
4,740
4,730
4,720
4,710
4,700
1000
1500
2000
T°C
"ZrC"+C sous vide
"ZrC"Alfa+C //
"ZrC"du PLATEAU
"ZrC"+"ZrO2" sous vide
préparé à 1560°C
// 1785°C
// 1985°C
●ZrC-C-CO et pCO Torrs
○ZrC-ZrO2-CO //
●10-3
3
44
70
112
78
28
4
10-1
10-3

Fig 22.

augmentation du paramètre à un départ d'oxygène du sous réseau non métallique de la phase carbure, cet oxygène étant substitué par du carbone, cela en raison de la présence d'un excès de graphite dans l'échantillon. Le "ZrC" en équilibre avec β "ZrO_2", C et CO, dissout donc bien de l'oxygène; les observations structurales précédentes confirment pleinement l'un de nos résultats antérieurs (p. 33) selon lequel à 1555°C l'indice en oxygène de monocarboxyde de zirconium passerait de 0,01 sous vide à 0,06 sous p_{CO} = 300 Torrs.

γ) Oxycarbure en présence de "zircone" et sous vide.

Le chauffage à haute température dans un vide de 10^{-3} torr d'échantillons de compositions globales initiales (ZrO_2 + 1 C) et (ZrO_2 + 2 C) provoque dès 1400°C la disparition de la phase carbone, les seules phases solides restantes étant "ZrC" et β "ZrO_2". Nous présentons sur la figure 22 la variation du paramètre de plusieurs "ZrC" recuits, respectivement préparés aux températures de 1560°C, 1785°C et 1985°C et coexistant avec l'oxyde seul. A 1550°C, par exemple, on peut voir que les paramètres (4,734 Å, 4,723 Å et 4,719 Å) ainsi obtenus, sont d'autant plus petits par rapport à celui (4,740 Å) du "ZrC" du plateau monovariant que la température de préparation du "monocarboxyde" a été plus élevée.

Cet abaissement du paramètre de "ZrC", peut être attribué à une plus importante substitution de l'oxygène au carbone dans le réseau de "ZrC", la dissolution de l'oxygène semblant d'autant plus grande que la température est plus élevée. C'est bien ce que semble indiquer la courbe d'expansion

du monocarboxyde préparé à 1560°C. Ce dernier recuit à des températures supérieures conduit, à partir de 1600°C, à l'obtention de valeurs de paramètres plus faibles que celles attendues.

δ/ Variation du paramètre de la phase "ZrC" dans les domaines bivariants ("ZrC" - C - CO) et ("ZrC" - β "ZrO_2" - CO)

Il était intéressant d'examiner, à température constante, l'évolution du paramètre de "ZrC" coexistant soit avec C, soit avec β "ZrO_2", pour des pressions d'oxyde de carbone variées et intermédiaires entre la pression du plateau monovariant et 10^{-3} torr. Lorsque le p_{CO} passe de 300 à 10^{-3} torr , une augmentation continue de a "ZrC" est effectivement observée, à 1560°C, dans le domaine bivariant "ZrC" - C - CO (ronds●, figure 22). Inversement, dans le domaine bivariant "ZrC" - "ZrO_2" - CO, nous avons constaté à 1760°C une diminution de a "ZrC" avec le p_{CO} (ronds o, figure 22).

Ces variations de paramètres observées directement à chaud sous pression contrôlée, confirment pleinement les mesures aux rayons X (chap. III C 1) que nous avons faites précédemment sur des échantillons trempés.

L'observation directe aux rayons X à haute température de la carboréduction de la zircone, confirme donc que dans nos conditions expérimentales le seul produit de cette réaction est la phase "carbure" de zirconium c.f.c., "ZrC" qui peut, dans certaines conditions, dissoudre beaucoup d'oxygène, ce qui provoque une diminution importante du paramètre cristallin. Les sous-oxydes Zr_2O_3 et ZrO signalés par certains auteurs (46)

comme phases intermédiaires de la réduction de la zircone, avant la formation de "ZrC", n'ont jamais été identifiés pas plus à chaud qu'à froid.

Toutes les phases observées à haute température le sont aussi à froid après trempe, la zircone étant alors sous la forme α monoclinique à la température ambiante.

D - Etude du domaine homogène "ZrC_yO_z"

1 - Etude à 1555°C.

La connaissance de l'équation stoechiométrique de la carboréduction de la zircone, ne fournit que les trois points du diagramme ternaire Zr - C - O qui définissent le triangle monovariant ["ZrC" - "ZrO_2" - C - CO]. Après avoir montré l'influence de la pression d'oxyde de carbone sur la composition et sur le paramètre de "ZrC", nous allons tenter maintenant de déterminer les limites du domaine homogène de l'oxycarbure de zirconium aussi bien côté "zircone" que côté carbone. Des mélanges variés ZrO_2 + n C et ZrC + n ZrO_2 sont cuits à 1555°C dans un vide entretenu d'environ 10^{-5} torr jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution ultérieure du paramètre cristallin de "ZrC". L'expérience montre que c'est le cas au bout d'une semaine environ de traitement. Nous présentons nos résultats dans le tableau (14). On peut voir que plusieurs oxycarbures monophasés ont pu être préparés par cette méthode et que la solubilité de l'oxygène dans le domaine homogène "ZrC" s'étend de O/Zr ≈ 0,01 (côté carbone) à O/Zr ≈ 0,16 (côté oxyde). Si on admet que sous vide et en présence de zircone" seule, la solubilité maximale de l'oxygène

Tablea · 14

n° essai	Composition nominale initiale	Phases indexées après trempe	$\vec{a}$ ZrC ± 0,001Å	Analyse chimique O/Zr	Analyse chimique C/Zr	Remarques
5	ZrO_2 + 3 C	"ZrC", ε C	4,699	$0,01_3$	$0,98_4$	teneur C dans "ZrC" probablement < $0,98_4$
3	ZrO_2 + $2,82_5$C	"ZrC" seul	4,694	$0,03_0$ ($ZrC_{0,87}$)	$0,87$ $_{0,03_0}$)	
2	ZrO_2 + $2,74_5$C	"ZrC" seul	4,688	$0,06_0$ ($ZrC_{0,83}$	$0,83$ $_{0,06_0}$	Composition et paramètre de "ZrC" sont identiques à ceux du "ZrC" du plateau
70	ZrO_2 + 2,63 C	"ZrC" seul	4,680	$0,11_6$ ($ZrC_{0,75}$	$0,75_1$ $_{0,12}$)	domaine homogène
1	ZrO_2 + 2,59 C	"ZrC", εZrO_2	4,679	$0,16_4$	0,75	teneur O dans "ZrC" probablement < $0,16_4$
40	ZrO_2 + $2,53_5$C	"ZrC", "ZrO_2"	4,677	$0,18_1$	$0,71_9$	
42	ZrO_2^* + $2,48_5$C	"ZrC", "ZrO_2"	4,677	0,21	0,70	
38	ZrO_2 + 2,40 C	"ZrC", "ZrO_2"	4,677	$0,26_3$	$0,69_3$	
39	ZrO_2 + 2 C	"ZrC", "ZrO_2"	4,676	$0,53_7$	$0,56_5$	
8	ZrC + 0,5 ZrO_2	"ZrC", "ZrO_2"	4,675	$0,54_9$	$0,57_2$	
52	ZrO_2 + 0,50 C	"ZrC" "ZrO_2"	4,679	$1,64_3$	$0,13_8$	
9	ZrO_2 + 0,10 C	"ZrC", "ZrO_2"	4,676	1,92	$0,03_0$	teneur O dans "ZrO_2" probablement > 1,92
11	ZrO_2 seul	"ZrO_2" seul		$1,99_8$	0,00	noir, "ZrO_2" probablement sous stoechiométrie

* obtenu par oxydation dans l'air de ZrC Alfa

dans "ZrC" est de O/Zr = 0,14 ± 0,02 (car pour O/Zr > 0,16 il reste encore de la zircone libre), la teneur en C de l'oxycarbure peut être déduite de l'équation de réaction :

$$ZrO_2 + n\,C \rightarrow \beta\ ZrO_{1,99} + \alpha\ ZrC_yO_z + \gamma\ CO$$

Pour 1 mole de zirconium au total et z = 0,14 on peut écrire :

$$1,99 \cdot (1-\alpha) + 0,14\,\alpha = (O/Zr)$$

$$\alpha y = C/Zr$$

Ainsi pour l'isotherme n° 38 nous obtenons :

$$1,99 \cdot (1-\alpha) + 0,14\,\alpha = 0,26_3 \rightarrow 1,99 - 1,99\alpha + 0,14\alpha = 0,26_3$$

$$\text{d'où } \alpha = \frac{1,727}{1,85} = 0,93_5$$

$$\text{et } y = \frac{0,693}{0,93_3} = 0,74_2$$

Nous présentons ci-dessous les valeurs de y calculées à partir de différents essais en admettant que z = 0,14.

Tableau 15

n° essai	38	39	40	42	52	8
y	$0,74_2$	$0,71_8$	$0,73_5$	$0,72_7$	$0,73_6$	$0,73_4$

$$\text{soit } \bar{y} = 0,73_2$$

pour z = 0,16 on trouve $\bar{y} = 0,72_4$

z = 0,12 $\bar{y} = 0,74_0$

nous prendrons pour y la valeur 0,73 ± 0,02

A 1555°C l'oxycarbure limite, côté oxyde, répond à la formule $ZrC_{0,73}O_{0,14}$ et a pour paramètre cristallin : a = 4,677 ± 0,002 Å.

Côté carbone, nous retrouvons les valeurs données antérieurement par plusieurs auteurs (10) et (12) : $ZrC_{0,98}$ de paramètre 4,699 ± 0,001 Å .

Nous présentons figure 23 la variation du paramètre cristallin de "ZrC" dans le domaine homogène, en fonction de la teneur en oxygène.

2 - Influence de la température sur l'étendue du domaine homogène .

Une étude identique à la précédente, mais faite à 1755°C, montre à la fois un élargissement du domaine homogène de "ZrC" ainsi que le caractère beaucoup plus lacunaire des oxycarbures obtenus à plus haute température (tableau 16).

Alors qu'à 1555°C nous avons pour la somme des indices en O et C , $y + z \approx 0,89$, à la température de 1755°C, $y + z \approx 0,80$ (côté oxyde). Nous avions précédemment attribué (chapitre III C 2) l'important abaissement du paramètre cristallin de "ZrC" avec l'augmentation de la température, à une plus importante substitution de l'oxygène au carbone dans le sous réseau non métallique de "ZrC". L'analyse chimique des produits trempés, montre qu'en réalité la dissolution de l'oxygène est seulement une des causes de l'abaissement du paramètre cristallin quand la température de preparation augmente. L'apparition de lacunes supplémentaires dans le sous réseau non métallique de la phase oxycarbure, contribue très probablement à la contraction de la maille.

Notons aussi qu'à 1755°C nous avons fait de très

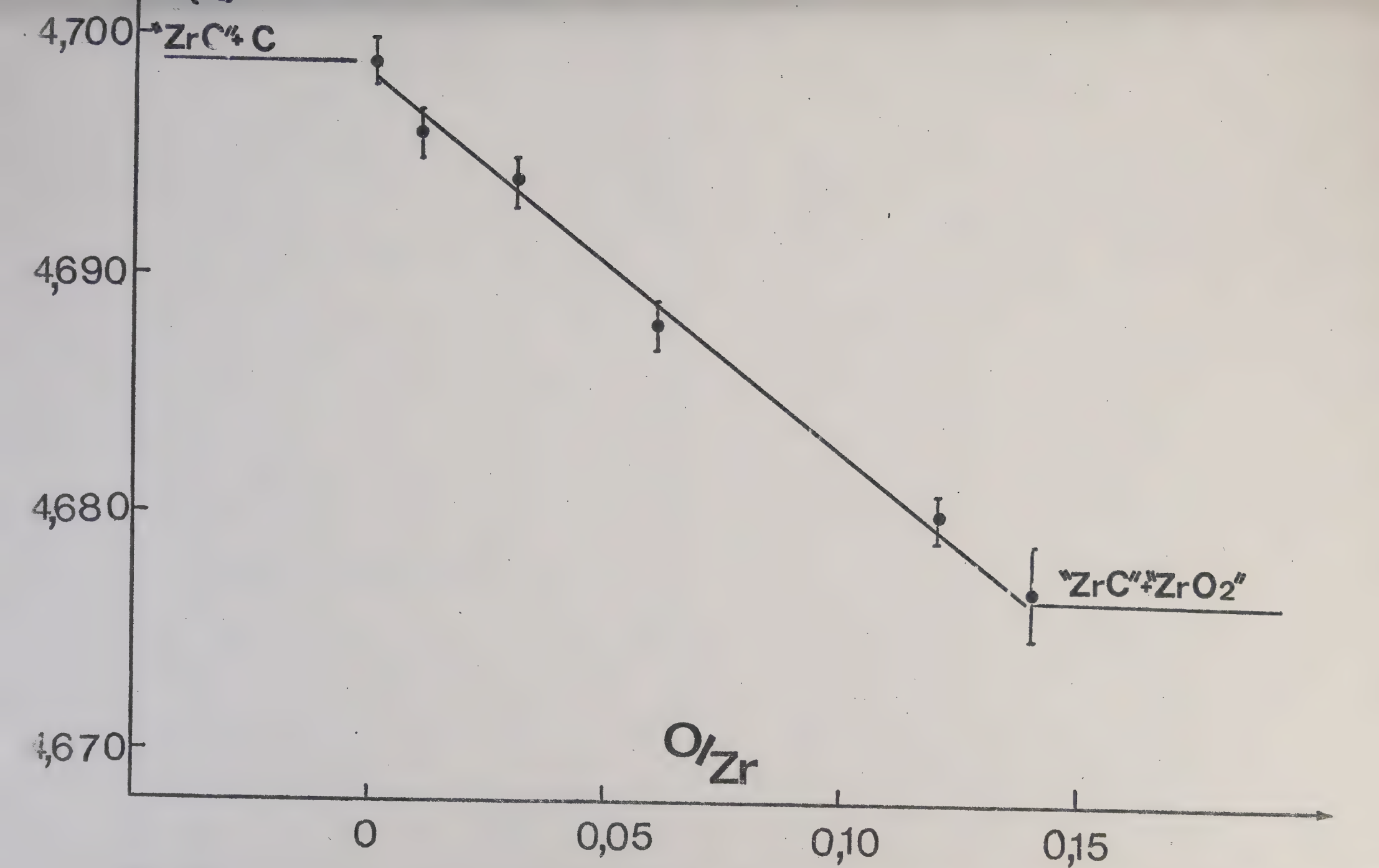


Fig 23. Variation du paramètre cristallin de ZrCyOz en fonction de la teneur en O, à 1555°C sous vide

nombreuses fois des observations répétées de fusions partielles sur plusieurs échantillons. Cependant l'analyse aux rayons X des produits trempés n'a pas révélé de phases autres que "ZrC", "ZrO_2" . Il n'est pas impossible que ces fusions partielles correspondent à la traversée d'une nappe eutectique entre "ZrC" et "ZrO_2" ou entre "ZrC" et "Zr", celles-ci n'étant observées que pour certaines compositions initiales (voir tableau 16). Il serait bon de pouvoir contrôler ce phénomène, observé sous vide, dans les conditions d'équilibre. Le fait qu'à 1755°C, le p_{CO} de l'équilibre monovariant est de l'ordre de 3 atm nous obligera à modifier ultérieurement notre dispositif expérimental.

Tableau 16

n° essai	Composition nominale initiale	Phases indexées à froid	$\bar{a}$ ZrC ± 0,001 Å		Analyse Chimique O/Zr	Analyse Chimique C/Zr	Remarques
1	ZrO_2+ 1,95 C	"ZrC","ZrO_2"	$4,661_5$		$0,39_3$	$0,45_3$	vaporisation importante
18	ZrO_2+ 2,39 C	"ZrC" + ε"ZrO_2"	4,668		0,20	0,60	fusion partielle de l'échantillon
19	ZrO_2+ $2,48_5$C	"ZrC"seul	$4,673_4$	domaine homogène			
24	ZrC + 0,2 ZrO_2	"ZrC"seul	$4,673_8$		$0,10_6$	0,65	
20	ZrO_2+ 2,63 C	"ZrC"seul	$4,674_5$		$0,08_4$	0,70	
21	ZrO_2+ $2,82_5$C	"ZrC"seul	$4,686_5$		0,04	0,80	
22	ZrO_2+ $2,89_6$C	"ZrC"seul	4,701		0,00	0,89	
23	ZrO_2 + 3 C	"ZrC" + ε C	$4,698_2$		0,00	0,99	

C H A P I T R E IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

A - Calcul des grandeurs thermodynamiques

1 - Energie libre, enthalpie de formation, entropie de $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ à 1828°K.

Nous avons établi (chapitre III - B-3.), pour l'équilibre monovariant :

$$ZrO_{1,99} + 2,76_5C \rightleftharpoons ZrC_{0,83_5}O_{0,06} + 1,93\ CO \qquad (1)$$

l'équation $\log \underset{(torrs)}{P_{CO}} = -\frac{(1,71 \pm 0,01).10^{+4}}{T} + 11,80 \pm 0,05$

Si on exprime P_{CO} en atmosphère, il vient :

$$\log \underset{(atm)}{P_{CO}} = -\frac{1,71 \cdot 10^{+4}}{T} + 8,92$$

Pour la réaction (1) l'énergie libre de réaction est :

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K = -RT \ln P_{CO}^{1,93} = 1,93 \times 4,575\ T \log P_{CO}$$

$$\boxed{\Delta G^\circ_T = 151\,000 - 78,76\ T} \qquad 1723 < T < 1898°K$$

valeur très proche de celle déterminée par Prescott (1) :

$\Delta G^\circ_T = 151\,800 - 78,68\ T$ pour la réaction $ZrO_2 + 3C \rightleftharpoons ZrC + 2\ CO$

En adoptant les grandeurs thermodynamiques les plus récentes fournies par les tables (48) à la température de 1828°K, soient :

	$\Delta G°_{1828°K}$ cal	$\Delta H°_{1828°K}$ cal	$S°_{1828\ K}$
ZrO_2	- 180 530	- 259 110	43,72
CO	- 64 900	- 28 080	61,03
C	0	0	9,18
ZrC	- 42 500	- 47 760	29,62

il vient à 1828°K $\Delta G°_{\text{réaction (1)}} = 7\ 027$ cal

soit en écrivant $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ = "ZrC"

$\underline{\Delta G°_{1828\ \text{"ZrC"}}} = 7\ 027 - 180\ 530 + 125\ 260 = - \underline{48\ 240\ \text{cal}}$

au lieu de - 42 500 cal pour ZrC stoechiométrique.

$\Delta H°_{\text{réaction(1)}} = 151\ 000$ cal

$\underline{\Delta H°_{\text{"ZrC"}}} = 151\ 000 - 259\ 110 + 54\ 195 = - \underline{53\ 915\ \text{cal}}$

au lieu de - 47 760 cal pour ZrC stoechiométrique.

$\Delta S°_{\text{réaction(1)}} = 78,76 = 117,79 + S°_{\text{"ZrC"}} - 43,72 - 25,38$

$\underline{S°_{\text{"ZrC"}}} = \underline{30,07\ \text{u.e.}}$

au lieu de 29,62 pour ZrC stoechiométrique.

2 - Calcul de l'activité de Zr dans $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ à 1828°K

L'équation de formation de $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ à partir des éléments, peut s'écrire :

$$Zr + 0,83_5C + 0,030\ O_2 \rightleftarrows ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$$

on sait que :

$$\Delta G°_T = - RT\ Ln\ \frac{a_{(\text{"ZrC"})}}{a_{Zr} \cdot a_C^{0,83_5} \cdot a_{O_2}^{0,03}} \qquad (2)$$

A 1328°K, la pression partielle d'oxygène est fixée par la

réaction :

$$CO \rightleftarrows C + \tfrac{1}{2} O_2$$

pour laquelle $K_p = \dfrac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{CO}}$, soit $P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = K_p . P_{CO}$

Puisque, à 1828°K $\Delta G°_f = - 64\,900$ cal pour CO

il vient : $+ 64\,900 = - RT \text{ Ln } K_p = - 4,575 \times 1828 \log K_p$

$$\text{d'où } \log K_p = - 7,76 \quad \text{et } K_p = 1,74\ 10^{-8}$$

$$P_{O_2} = K_p^2 \ (P_{CO})^2$$

A 1828°K pour l'équilibre monovariant (1) $P_{CO} \approx 300$ torrs soit 0,40 atm.

$$P_{O_2} = (1,740.10^{-8})^2 . (4,0 . 10^{-1})^2 = 5,0 . 10^{-17} \text{atm}$$

Cette pression partielle d'oxygène, est la même dans la phase gazeuse et dans "ZrC" qui est en équilibre aussi avec le carbone libre (a = 1). L'activité du carbone dans"ZrC"peut donc être prise égale à l'unité.

En remplaçant dans (2) les activités par leur valeur, il vient:

$$\Delta G°_{1828} = - 1828 \text{ R Ln } \frac{a_{"ZrC"}}{a_{Zr} \times 1 \times (5,0 . 10^{-17})^{0,03}}$$

Si nous posons que l'activité de "ZrC" est égale à 1, il vient :

$$\Delta G°_{1828} = - 1828 \text{ R Ln } \frac{1}{a_{Zr} \times 1 \times (5,0 . 10^{-17})^{0,03}} = - 48\,240$$

Soit : $\underline{a_{Zr} \approx 5.10^{-6}}$ à 1828°K

G.L. de Poorter (47) a calculé l'activité de Zr dans ZrC à 1900°K, en utilisant les mesures de pressions partielles de Zr au-dessus de ZrC faites par Storms par spectrométrie de masse. Pour ZrC en présence de C libre, il trouve $a_{Zr} \approx 10^{-5}$. Nous considérons donc notre résultat comme acceptable.

3 - Calcul de la tension de vapeur de Zr au-dessus de "ZrC" à 1828°K .

D'après Akermann et Rauh (31) la pression de vapeur de Zr pur solide, est donné par la relation :

$$\log p°_{(Zr,s)atm} = - \frac{30\,810}{T} + 6,95$$

A 1828°K il vient $\log p°_{(Zr,s)} = 1,26.10^{-10}$

On sait que $a_{Zr_{("ZrC")}} = \frac{pZr_{("ZrC")}}{p°Zr_{(Zr,s)}} = 5.10^{-6} = \frac{pZr_{("ZrC")}}{1,26.10^{-10}}$

d'où : $P_{Zr_{("ZrC")}} \approx \underline{6.10^{-16}\ atm.}$

Storms (15) établit, à partir des données thermochimiques fournies par les JANAF Thermochemical tables pour Zr (g) et C (s) et des chaleurs de formation de ZrC et de vaporisation de Zr , l'equation :

$$\log P_{atm} = - \frac{4,161.10^4}{T} + 7,586 \qquad (3)$$

donnant la pression de vapeur de Zr au dessus d'un mélange $ZrC_{1,0}$ + C, relation fournissant des valeurs en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Pollock (17) et Vidale (18).

A 1828°K nous obtenons pour l'équation (3) :

$$\log P_{Zr\ atm} = -22,76 + 7,58 = -15,18$$

$$P_{Zr\ atm} = 6,6.10^{-16}$$

résultat en excellent accord avec le nôtre.

B - SECTION ISOTHERME DU DIAGRAMME Zr - C - O à 1555°C

Nous présentons figure 24, une proposition de diagramme de phases du système Zr - C - O pour la température de 1555°C. On distingue, en se déplaçant du point matérialisé CO vers le domaine homogène ZrC, cinq régions :

1/ Un étroit domaine bivariant $\left["ZrO_2" - C - CO\right]$ pour les pressions d'oxyde de carbone supérieures à 310 torrs et dans lequel la composition de la zircone varie entre les limites ZrO_2 et $ZrO_{1,99}$;

2/ le domaine monovariant $\left["ZrC" - "ZrO_2" - C - CO\right]$ matérialisé par le triangle ayant pour sommets les points figuratifs de : C, $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ (point A) et $ZrO_{1,99}$;

3/ le domaine bivariant $\left["ZrC" - C - CO\right]$ adjacent au précédent, et dans lequel la composition de "ZrC" varie entre les limites $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ et $ZrC_{0,98}$ (point B) pour les pressions d'oxyde de carbone comprises entre 310 et 10^{-5} torr;

4/ le domaine bivariant $\left["ZrC" - "ZrO_2" - CO\right]$ dans lequel la composition de l'oxycarbure varie entre les limites $ZrC_{0,83_5}O_{0,06}$ et $ZrC_{0,73}O_{0,14}$ (point C) pour les pressions de CO comprises entre 310 et 10^{-5} torr.

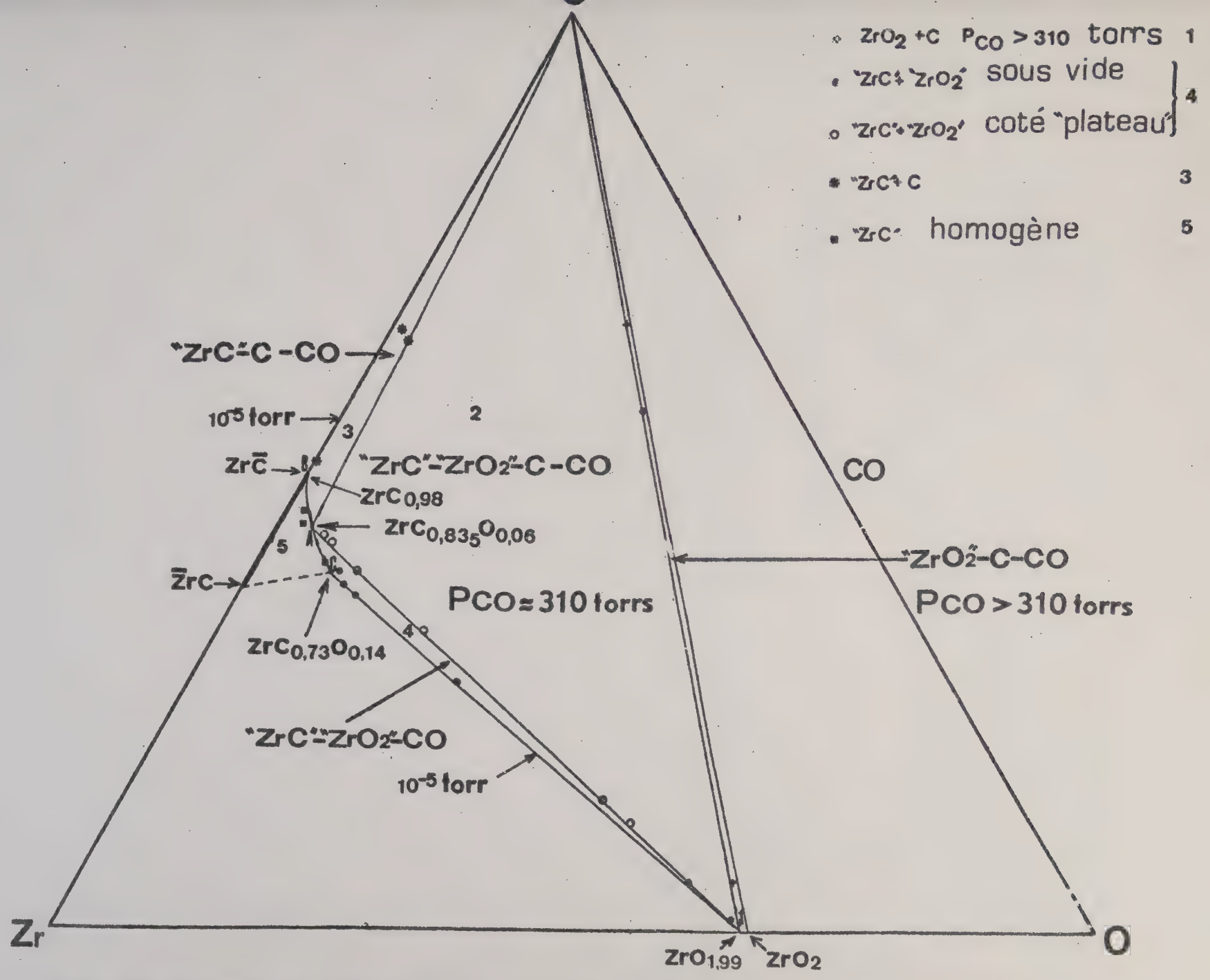


Fig 24. Section isotherme du diagramme de phases Zr-C-O à 1555°C

5/ le domaine homogène ZrC_yO_z est limité côté carbone par $ZrC_{0,98}$, côté oxyde par $ZrC_{0,73}O_{0,14}$. Nous n'avons jamais identifié du Zr métal lors de la carboréduction de ZrO_2 à 1555°C. Cependant, nous pensons qu'il est logique de fixer la limite du domaine homogène ZrC_yO_z, côté métal, pour la composition $\overline{ZrC} \approx ZrC_{0,60}$.

Influence de la température

Nous avons vu (chapitre III - D-2.) qu'une augmentation de la température, provoque un élargissement du domaine homogène surtout du côté de l'oxyde. Nous présentons figure 25 une portion du diagramme Zr - C - O à 1755°C.

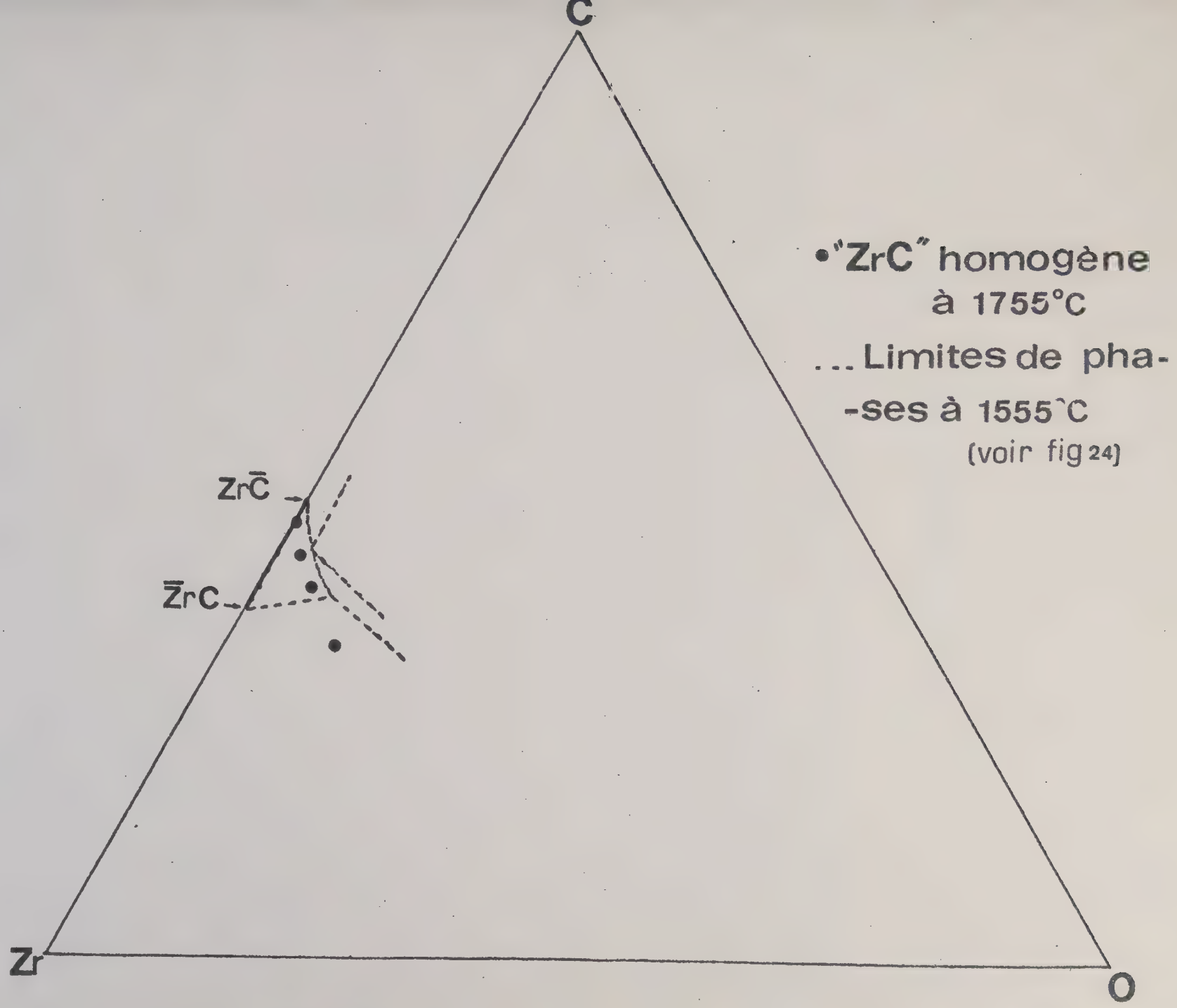

C
•"ZrC" homogène
à 1755°C
... Limites de pha-
-ses à 1555°C
(voir fig 24)
ZrC
ZrC
Zr
O

Fig 25.

C O N C L U S I O N

Pour l'étude thermodynamique et structurale du système Zr - C - O à haute température, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales qui se sont révélées complémentaires. En effet, si l'étude manométrique isotherme permet de connaître les domaines d'existence des phases en équilibre, sur les limites de phases par contre, cette méthode s'est avérée imprécise (incertitude certainement imputable à la durée des isothermes 6 à 12 mois). L'analyse chimique combinée aux rayons X sur des produits trempés, nous a permis de préciser les compositions des phases en équilibre à haute température, phases dont l'existence a été confirmée par l'étude directe aux rayons X à haute température de la carboréduction de la zircone.

A cause du transfert de carbone des parties chaudes en graphite vers l'échantillon, il serait souhaitable d'utiliser un four à résistor en métal précieux en particulier pour l'étude des mélanges ZrO_2 + n C déficitaires en C.

Nous avons montré que la carboréduction de zircone conduit à des oxycarbures lacunaires de compositions variées et que le domaine homogène de ces composés, augmente avec la température.

Les principales grandeurs thermodynamiques de l'oxycarbure de zirconium en équilibre sur le plateau monovariant à 1555°C ont été calculées. L'énergie libre de Gibbs est

inférieure d'environ 13% à la valeur donnée pour ZrC stoechiométrique. Ceci semble indiquer que la dissolution d'oxygène dans "ZrC" stabilise la phase carbure.

Enfin nous avons proposé une section isotherme du diagramme de phases du système Zr - C - O pour la température de 1555°C.

B I B L I O G R A P H I E

1 - C.H. PRESCOTT et W.B. HINCKE - J. Amer. Chem. Soc. 48 , (1926) p. 2535.

2 - J. HENNEY et J.W.S. JONES - Atomic Energy Research Establishment Report AERE R 4619, Harwell U.K1964

3 - D.L. DEADMORE - Lewis Research Center, NASA, Private Communication (1966)

4 - J.P. GUERLET et P. LEHR - C.R. Acad. Sc. , 260, (1965), p. 899

5 - F. LEPRINCE-RINGUET - Ann. Chim. , 2 , (1967) , p. 297

6 - S.K. SARKAR, Thèse University Washginton,(1969)

7 - V.S. KUTSEV, B.F. ORMONT, V.A. EPELBAUM - Dokl. Akad. Nauk SSSR 104 , (1955), p. 567

8 - A. HEISS et M. DODE - Colloque C.N.R.S. Paris 1965 , Rev. Inter. Hautes Temp. et Réfract. 3 , (1966), p. 245

9 - A. HEISS - Thèse Paris 1968

10 - R.V. SARA - J. Amer. Ceram. Soc. , 48 , (1965), p. 243

11 - E.V. RUDY et F. BENESOVSKY - Planseeber Pulvermet, 8 , (1960), p. 66

12 - J. FARR - Valeurs rapportées par E.K Storms (15)

13 - Yu.N.VIL'K, S.S. ORDAN'YAN, R.G. AVARBE - A.I. AUGUSTINIK, T.P. RYZHKOVA et Yu.A. OMEL'CHENKO - Zh Prikl. Khim, 38, (1965)p.1500

14 - C.T. ANDERSON et al. - U.S. Bureau of Mines Report Invest. 4658 (1950)

15 - E.K. STORMS - "The refractory Carbides" Academic Press , New-York (1967)

16 - A.D. MAH et B.J. BOYLE - J. Amer. Chem. Soc. , 77, (1955) p. 6512

17 - B.D.J. POLLOCK - J. Phys. Chem. , 65 , (1961) , p. 731

18 - G.L. VIDALE - Technical Information series RGISD a 47 (1961)

19 - E.F. WESTRUM Jr et G. FEICK - J. Chem. Eng. Data , 8, (1963)p. 176

20 - R.F. DOMAGALA, J.J. Mc PHERSON-Trans. AIME, 200, (1954), p.238

21 - E. GEBHART, M.D. SEGHEZZI, N. DURSCHNABEL - J. Nucl. Mat 3 , (1961), p. 241

22 - R. RUH, H.J. GARETT - J. Amer.Ceram.Soc , 50, (1967) , p. 257

23 - G. BOUREAU - Thèse Orsay 1974

24 - G.L. HUMPHREY - J. Amer. Chem. Soc., 76 , (1954) p. 978

25 - R.J. AKERMAN et R.J. THORN -"Vaporisation of oxides" Progressin Ceramic, vol. I, Pergamon Press , New-York 1961

26 - W.A. CHUPKA, J. BERKOWITZ et M.G. INGHRAM - J. Chem.Phys.,26, (1957) p. 1207

27 - J. R. HOLLAHAN - Thèse University of Washington 1964

28 - A. HEISS, J.M. LEMONNIER et M. DODE - Rev. Inter. Hautes temp. et Réfract. ,4 , (1967) p. 197

29 - A. PIALOUX et M. DODE - Rev. Inter. Hautes temp. et Réfract. 8 , (1971) p. 155

30 - S.I. ALYAMOSKII, Yu G. ZAINULIN, G.P. SCHVEIKIN et P.V. GEL'D Russ. J. Inorg. Chem., 16 , (1969)p.3

31 - R.J. AKERMANN et E.G.J. RAUH - J. Chem. Therm.,4 ,(1972) p.521

32 - A. PIALOUX et M. DODE - Colloques Int. C.N.R.S., n° 205 ,(1971) p. 415

33 - A. PIALOUX - Rev Inter. Hautes temp. et réfract. , 11, (1974) p. 147

34 -) M. ACHOUR et A. PIALOUX - Etude de la carboréduction progres-
35 -) sive du dioxyde de hafnium par diffraction des rayons X à haute température. (à paraître)

36 - D. TAUPIN - J. Applied Cryst. , 1 , (1968), p. 178

37 - R.N. PATIL et E.C. SUBBARAO - J. Applied Cryst. , 2 , (1969) p. 281

38 - C.T. LYNCH, F.N. FAHLDIEK, L.B. ROBINSON - J. Am. Ceram.Soc. 44, (1961) p. 149

39 - R.W. VEST, N.M. TALLAN - J. Am. Ceram. Soc. , 48, (1965) p.472

40 - P. PERIO - Thèse 1955

41 - S.M. LANG - J. Am. Ceram. Soc. , 47, (1964), p. 641

42 - R. COLLONGUES, A. REVCOLEVSKI, M. FOEX, J.P. TRAVERSE, A. ROUANET Colloques Int. C.N.R.S. n° 205, (1971) p. 241

43 - D.K. SMITH et C.F. CLINE - J. Am. Ceram.Soc., 45, (1962),p.249

44 - G.M. WOLTEN - J. Am. Ceram. Soc. , 46, (1963), p. 418

45 - A.G. BOGANOV, V.S. RUDENKO, L.P. MAKAROV - Dok. Akad. Nauk SSSR, 160, (1965), p. 1065

46 - G.A. MEERSON et G.V. SAMSONOV - Zh. Prikl. Khim. 25, (1951),p.744

47 - G. L. de POORTER - J. Am. Ceram. Soc. , 52 , (1969) p. 311

48 - JANAF - Thermochemical Tables, second Edition , June 1971